UNIVERSITE DE NANCY I

# SUR LA SYNTHESE MONOCRISTALLINE PAR VOIE AQUEUSE DE CERTAINS FERROELECTRIQUES

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur-Ingénieur

par Marika BLONDEL-MEGRELIS

1974

# THESE

présentée à l'Université de NANCY I

pour l'obtention du grade de Docteur - Ingénieur

par

Marika BLONDEL - MÉGRELIS

SUR

# LA SYNTHESE MONOCRISTALLINE PAR VOIE AQUEUSE DE CERTAINS FERROELECTRIQUES

soutenue publiquement le 25 Juin 1974, devant la commission d'examen

| | | |
|---|---|---|
| JURY : MM. | AUBRY | Président |
| | ROQUES | Examinateur |
| | A. HADNI | Examinateur |

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

## I. INTRODUCTION

Notre préoccupation a été de faire croître des cristaux de la plus grande taille possible, parfaitement limpides, et dans le minimum de temps, avec le matériel de base dont disposait le laboratoire. Nous avions l'espoir de réaliser en quinze jours, dans un seul bac, plusieurs centaines de grammes de cristaux transparents et sans défauts, sous la forme de 4 ou 5 monocristaux de 70 grammes chacun.

a) La plus grande taille obtenue a été imposée par les dimensions des bacs dans lesquels a lieu la croissance. Ils ont un diamètre de 150 mm. De plus, étant donné que leur axe est occupé par un agitateur central, la plus grande dimension du cristal ne peut excéder 70 mm. Il faut, bien entendu, souligner ici que cette taille n'est parfois pas atteinte : il nous arrive de préférer sortir du bain, un beau cristal de dimensions plus modestes, qu'atteindre un plus gros cristal qui pourrait présenter des défauts.

b) Pour la qualité du cristal, le premier objectif que nous nous sommes fixés a été sa limpidité et l'absence de macles apparentes. Le germe même n'est plus visible et seul est apparent le fil de nylon par lequel il était suspendu. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas étudié les dislocations dans le cristal * (1, 2) - dont on sait pourtant l'importance -

.../

---

* Bien qu'un cristal contienne naturellement beaucoup de dislocations, il est possible d'en provoquer artificiellement de nouvelles. Si l'on applique à un cristal des forces de cisaillement le solide peut leur résister si elles sont suffisamment petites. Pour des forces plus importantes, et appliquées plus longtemps,

.../

# I. INTRODUCTION

Notre préoccupation a été de faire croître des cristaux de la plus grande taille possible, parfaitement limpides, et dans le minimum de temps, avec le matériel de base dont disposait le laboratoire. Nous avions l'espoir de réaliser en quinze jours, dans un seul bac, plusieurs centaines de grammes de cristaux transparents et sans défauts, sous la forme de 4 ou 5 monocristaux de 70 grammes chacun.

a) La plus grande taille obtenue a été imposée par les dimensions des bacs dans lesquels a lieu la croissance. Ils ont un diamètre de 150 mm. De plus, étant donné que leur axe est occupé par un agitateur central, la plus grande dimension du cristal ne peut excéder 70 mm. Il faut, bien entendu, souligner ici que cette taille n'est parfois pas atteinte : il nous arrive de préférer sortir du bain, un beau cristal de dimensions plus modestes qu'atteindre un plus gros cristal qui pourrait présenter des défauts.

b) Pour la qualité du cristal, le premier objectif que nous nous sommes fixés a été sa limpidité et l'absence de macles apparentes. Le germe même n'est plus visible et seul est apparent le fil de nylon par lequel il était suspendu. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas étudié les dislocations dans le cristal * (1, 2) - dont on sait pourtant l'importance.

---

* Bien qu'un cristal contienne naturellement beaucoup de dislocations, il est possible d'en provoquer artificiellement de nouvelles. Si l'on applique à un cristal des forces de cisaillement, le solide peut leur résister si elles sont suffisamment petites. Pour des forces plus importantes, et appliquées plus longtemps,

(orientation et comptage). Tout récemment, des essais ont été effectués au Laboratoire du Professeur Roques, que nous tenons à remercier ici, ainsi que ses collaborateurs, mais les résultats sont encore négatifs : les lames étudiées ont craqué très rapidement sous l'action du bombardement électronique. L'intensité du courant envoyé sur l'échantillon n'atteignait que 400 µA., mais la couche d'or de 500 à 1000 Å dont il était recouvert ne suffisait pas à le protéger.

---

(Suite de la note p. 1)

le cristal se déforme d'une façon dite plastique qui est irreversible. Il s'agit souvent d'un glissement : on observe la translation d'une partie du cristal par rapport à l'autre sans changement de volume. Ceci a lieu sur un plan cristallographique précis et dans une direction particulière de ce plan.

En fait, dans un cristal réel, tous les atomes ne se déplacent pas simultanément les uns par rapport aux autres : la ligne séparant dans le plan de glissement, la région où il y a eu mouvement, de celle où il n'a pas eu lieu, est appelée dislocation. Le réseau atomique est d'autant plus perturbé que l'on est plus près de la dislocation.

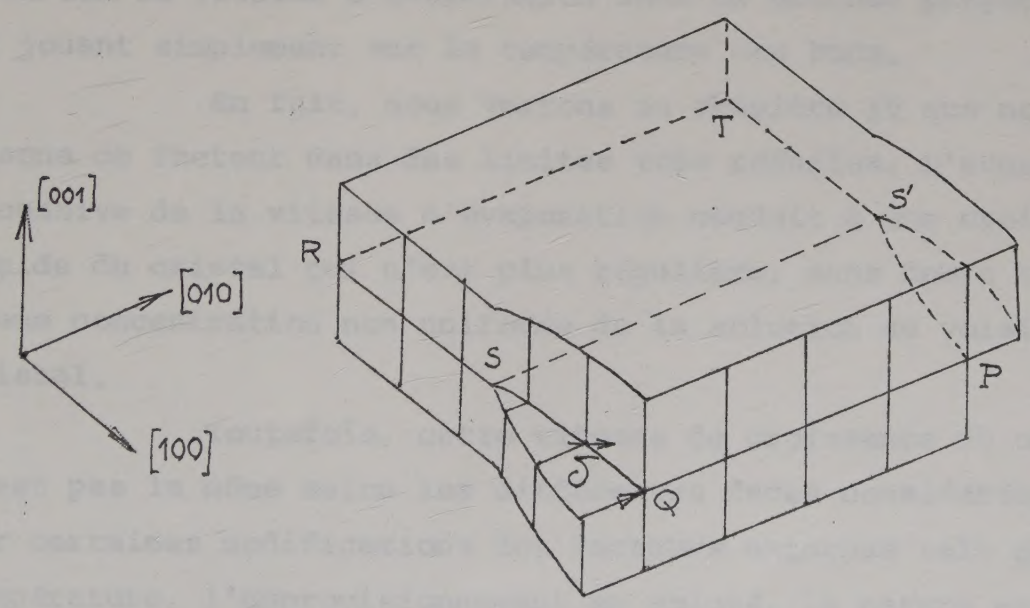



Fig. 1 : Dislocation dans un réseau cubique.

Le plan de glissement RSQPS'T est parallèle à (001). La droite SS' est la ligne de dislocation de direction [010]. Le vecteur de glissement $\vec{\delta}$ est parallèle à la dislocation (3) (4) (5).

(orientation et comptage). Tout récemment, des essais ont été effectués au Laboratoire du Professeur Roques, que nous tenons à remercier ici, ainsi que ses collaborateurs, mais les résultats sont encore négatifs : les lames étudiées ont craqué très rapidement sous l'action du bombardement électronique. L'intensité du courant envoyé sur l'échantillon n'atteignait que 400 A., mais la couche d'or de 500 à 1000 Å dont il était recouvert ne suffisait pas à le protéger.

---

(Suite de la note p. 1)

le cristal se déforme d'une façon dite plastique qui est irréversible. Il s'agit souvent d'un glissement : on observe la translation d'une partie du cristal par rapport à l'autre sans changement de volume. Ceci a lieu sur un plan cristallographique précis et dans une direction particulière de ce plan.

En fait, dans un cristal réel, tous les atomes ne se déplacent pas simultanément les uns par rapport aux autres : la ligne séparant dans le plan de glissement, la région où il y a eu mouvement, de celle où il n'a pas eu lieu, est appelée dislocation. Le réseau atomique est d'autant plus perturbé que l'on est plus près de la dislocation.

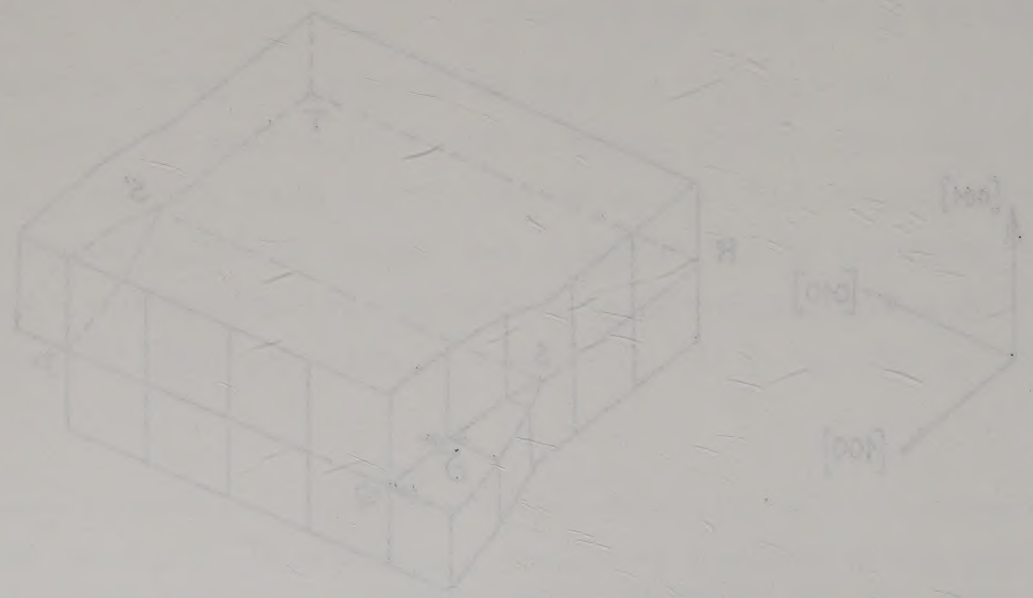


Fig. 1 : Dislocation dans un réseau cubique.

Le plan de glissement RSQS'T est parallèle à (001). La droite SS' est la ligne de dislocation de direction [010]. Le vecteur de glissement $\vec{\gamma}$ est parallèle à la dislocation (3) (4) (5).

c) Le temps minimum de croissance du cristal dépend de la vitesse d'évaporation de la solution aqueuse, vitesse que l'on peut accroître tant qu'elle ne perturbe pas la régularité de la cristallisation.

La vitesse d'évaporation des solutions saturées dont on dispose est proportionnelle à la différence entre la pression de la vapeur d'eau dans la cuve et celle dans le laboratoire où se trouvent les bacs. La première pression dépend de la température des bacs, qui peut varier entre la température du laboratoire (25°), et une valeur supérieure qui pourrait monter en principe jusqu'à 70° (température de ramollissement des matériaux plastiques utilisés). La deuxième pression correspond à la tension de la vapeur d'eau à la température du laboratoire qui est relativement stable, du fait qu'un état de régime s'établit assez vite dans le laboratoire où se dissipe une puissance électrique de 2 KW. Le laboratoire est fermé, mais pas adiabatique, et ses parois laissent passer cette puissance lorsqu'on atteint la température de régime (25°). On voit donc qu'on peut modifier la vitesse d'évaporation dans de grandes proportions, en jouant simplement sur la température des bacs.

En fait, nous verrons au chapitre IV que nous utilisons ce facteur dans des limites très réduites. L'augmentation excessive de la vitesse d'évaporation conduit à une croissance rapide du cristal qui n'est plus régulière, sans doute à cause d'une concentration non uniforme de la solution au voisinage du cristal.

Toutefois, cette vitesse de croissance du cristal n'est pas la même selon les différentes faces considérées et, par certaines modifications des facteurs externes tels que la température, l'approvisionnement en soluté, la nature et la concentration d'impuretés, on peut modifier la vitesse de croissance perpendiculairement aux différentes faces. On arrive ainsi à des cristaux dont la morphologie peut être très différente alors

qu'ils appartiennent évidemment au même système cristallin (6) (7).

Par ailleurs, on peut supprimer toute évaporation en utilisant des récipients hermétiques et entretenir la cristallisation par diminution de la température. C'est une autre méthode qui présente des avantages certains, que nous aurons à discuter, et qui va apparaître comme la meilleure dans la plupart des cas.

## II. PROBLEME DU GERME ET DE L'ENSEMENCEMENT

### II. 1 - Préparation des germes

La seule condition de sursaturation n'est pas suffisante pour qu'un système commence à cristalliser. Avant qu'un cristal ne puisse croître, il doit exister dans la solution des particules solides, très petites, appelées centres de cristallisation, noyaux ou germes. Si, comme c'est le cas généralement, plusieurs centres de nucléation coexistent initialement, on est conduit à la formation d'un matériau polycristallin. Pour obtenir un monocristal, il faut privilégier la croissance d'un centre de nucléation isolé.

Nous avons toujours préparé les germes nécessaires à la croissancedu monocristal par évaporation d'une solution saturée, dans des conditions stables de température, la surface d'évaporation étant assez importante. Les germes sont obtenus sous forme de petits cristaux qui se déposent au fond du vase. Ils sont rarement satisfaisants lorsque l'on veut hâter leur apparition, par exemple en chauffant le fond du vase sur une plaque électrique, même si la plaque est à une température peu élevée.

Les germes les plus beaux sont recueillis encore petits (diamètre de l'ordre du millimètre). On n'attend pas un grossissement plus important qui, souvent, aboutit à des cristaux maclés, ou à un dépôt de poudre sur le germe cherché.

Parmi les germes obtenus, on sélectionne - d'une part, ceux suffisant à un "ensemencement d'essai" (cf. p. 6) qui peuvent, être beaucoup plus gros et imparfaits, et ne servent qu'à donner une idée de l'état de sursaturation de la solution, - d'autre part, ceux absolument limpides et les plus petits possible .

.../

En effet, un cristal reposant au fond d'un récipient, ayant donc ses parties inférieures en contact avec les régions plus fortement saturées de la solution, voit celles-ci croître beaucoup plus rapidement que ses parties supérieures. De plus, la face inférieure qui repose contre le fond du récipient ne croît pas du tout, ou alors se développe uniquement de façon concave, les bords seuls étant nourris par diffusion. Il faut donc, pour disposer de beaux germes, possédant leurs faces naturelles, ne les laisser croître que fort peu, sur une hauteur faible, où l'on peut considérer la concentration constante. (Fig. 2).

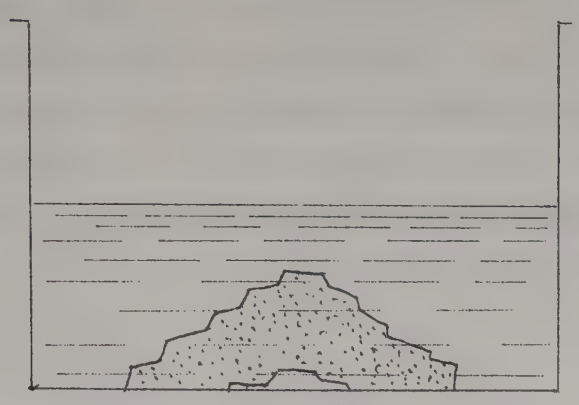


Fig. 2 : Croissance d'un cristal au fond d'un vase par évaporation.

En fait, les germes qui nous ont donné le plus de satisfaction sont bien ceux poussés dans les mêmes conditions que le monocristal à venir : à savoir dans le même bac, à la même température, avec la même évaporation. Ainsi, pratiquement, et chaque fois que cela nous est possible, nous recueillons des germes dans le fond des bacs à cristallisation. Par exemple, à la sortie des monocristaux, et avant de réensemencer la solution, on choisit au fond de la cuve les germes qui paraissent intéressants.

Leur qualité est vérifiée à la loupe ou au microscope.

.../

## II. 2 - Ensemencement

Deux étapes sont à distinguer : la première, dite ensemencement d'essai, permet de déterminer le début de la sursaturation ; la deuxième correspond à la mise en place d'un germe définitif.

### a) Ensemencement d'essai

Il est réalisé à partir d'un germe médiocre. Si l'on opère sur une grosse quantité de solution, ou si l'on est relativement loin du point de saturation, la meilleure façon de procéder nous semble la suivante : on prend un gros germe, voire un petit cristal non utilisable pour d'autres fins ; on le perce d'un trou grâce à une perceuse équipée d'une mèche très fine (de l'ordre de 1/10 mm de diamètre) en faisant glisser une goutte d'eau de temps en temps le long de la mèche ; puis on suspend ce cristal au moyen d'un fil de nylon passant par le trou (Fig. 3). On ne court ainsi qu'un risque ; c'est de casser le cristal au cours du perçage, et cela n'a guère d'importance, étant donné la basse qualité de celui qui a été choisi à cet usage. Les imperfections éventuellement produites dans le cristal par le choc mécanique et thermique de la mèche ne nous gênent en rien, puisque le cristal ne servira que comme essai-test, et sera retiré aussitôt après.

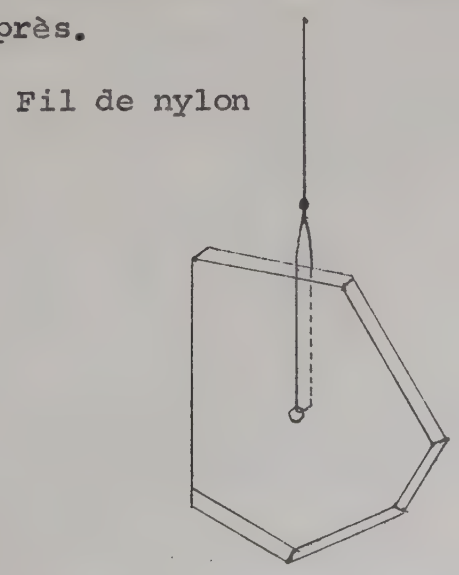



Fig. 3 : Suspension du germe d'essai

.../

Ce procédé a l'avantage de permettre une grosse économie de germes : en effet, ce germe grossier, même s'il fond partiellement, ne tombe pas au fond du vase, ce qui n'est pas le cas pour un petit germe non percé d'un trou et donc simplement serré extérieurement par un noeud. De plus, l'observation visuelle de l'évolution de ce germe permet de réajuster à volonté la température, par exemple de l'abaisser si on s'aperçoit que le germe fond trop vite, et d'atteindre ainsi, avec grande économie, le point exact de sursaturation désirée.

En effet, au-dessus de la courbe de solubilité $AA_1$ (Fig. 4) s'inscrit une autre courbe $BB_1$ qui est la courbe de sursaturation. La région située sous la courbe $AA_1$ correspond aux solutions non saturées. La région située au-dessus de $BB_1$ correspond à des solutions dans lesquelles la cristallisation est spontanée. Entre ces deux courbes, existe une région d'équilibre métastable qui est plus ou moins importante selon les solutions envisagées.

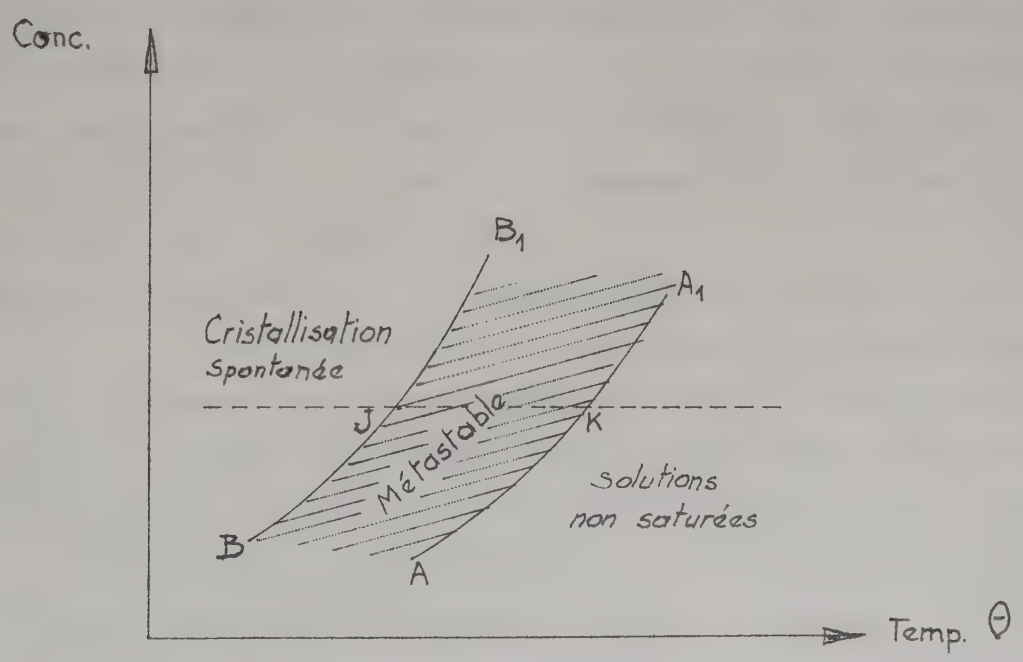



Fig. 4 : Courbes de solubilité ($AA_1$) et de sursaturation ($BB_1$) d'une solution.

.../

Si l'on part d'une solution saturée et que l'on augmente la température jusqu'à observer la dissolution totale du soluté, outre que le processus sera lent, la température obtenue au point exact de dissolution totale, encore que difficile à évaluer, sera trop élevée ; on est dans la région I, et un germe introduit dans la solution se dissout.

Nous établissons expérimentalement le point d'ensemencement de la façon suivante : étant donné la concentration de la solution, nous savons de quel ordre de grandeur est la température, de saturation. Nous nous plaçons au-dessus de cette température, puis nous l'abaissons lentement et graduellement selon la ligne KJ (Fig. 4), de façon à se placer dans la zone hachurée le plus près possible de K. Cela est possible grâce à l'observation dans le temps du germe dit d'essai.

b) Ensemencement définitif

Au moment où, grâce à l'observation du germe d'essai, on juge que la solution est juste au point de sursaturation désirée, on suspend le premier germe qui, lui, a été soigneusement sélectionné. Ce germe ne doit pas grossir visiblement pendant les premières 24 heures. On s'aperçoit d'ailleurs assez vite de cela : si les facettes deviennent trop brillantes dans l'heure qui suit l'ensemencement, c'est que le cristal va pousser trop vite, et donc que la température est un peu trop basse.

Par contre, si l'on a obtenu une bonne stabilisation du germe d'essai et de la solution, et si l'opération d'ensemencement du premier germe est assez rapide pour ne pas provoquer un désiquilibre sensible par évaporation brusque au moment où l'on ôte le bouchon pour introduire le germe, ce premier germe doit bien démarrer très lentement et sans à-coup. On attend alors quelques heures pour que la solution se rééquilibre, puis, très rapidement, on enlève le germe d'essai et on suspend à sa place le deuxième germe.

Les deux monocristaux peuvent alors pousser.

.../

Nous n'avons pas procédé de cette façon dans deux cas :

- 1°) Ensemencement dans un réacteur qui fonctionne par abaissement de température : au moment où l'on enlève le bouchon d'un des cols latéraux du réacteur, la solution est brusquement déséquilibrée, car une évaporation intense se produit, d'autant plus importante que la température à l'intérieur du réacteur est plus élevée par rapport à la température ambiante. Au moment donc où la solution parfaitement équilibrée (grâce à l'observation constante de son évolution depuis que l'on y a introduit le germe d'essai) reçoit le premier germe (ou les deux germes simultanément), nous avons souvent observé une cristallisation brusque et massive à l'intérieur de la solution. Pour éviter cet inconvénient, nous avons, par la suite, au moment de l'ensemencement, définitif - que nous avons mené aussi rapidement que possible, - élevé la température de la solution de 2/10 à 2 degrés selon le cas envisagé (afin de compenser l'évaporation très sensible alors provoquée). Mais, dans ce cas-là, l'estimation doit être faite empiriquement, rapidement, et l'observation doit être presque constante durant les premières heures de la mise en travail.

Nous avons reccontré ces difficultés dans les cas de la croissance du sulfate de lithium et d'hydrazine $(N_2 H_5)Li SO_4$ du sulfate de glycocolle ultra-pur et du sulfate de glycocolle partiellement deutérié.

- 2°) Fluorobéryllate de glycocolle : nous avons également observé que, si l'on ne relevait pas la température au moment de l'ensemencement, la cristallisation se produisait brusquement, massivement et d'une façon désordonnée. Quoique la croissance du fluorobéryllate de glycocolle dans les bacs spéciaux conçus et réalisés à cet effet entre dans le cas 1°, il se greffe des difficultés spécifiques dues à la cristallisation particulière de ce composé. Nous aurons à étudier ce cas dans un autre chapitre.

.../

Nous pouvons, dès à présent, remarquer d'une manière générale que l'ensemencement dans les réacteurs ou dans les bacs en téflon, c'est-à-dire dans les enceintes fonctionnant sans évaporation, même s'il est très rapidement mené, pose des problèmes du seul fait du déséquilibre produit dans l'enceinte initialement fermée, puis brusquement mise en contact avec l'atmosphère de la pièce où la tension de vapeur est bien inférieure.

## III. PROBLEMES GENERAUX

### a - Stabilisation des températures

Toutes nos solutions sont maintenues à la température désirée grâce à de grandes cuves de vingt litres contenant de l'eau déminéralisée faisant bain-marie. Ces bains-marie sont chauffés grâce à des résistances chauffantes de type Rotax *, plongeant dans l'eau, avec une hélice tournant rapidement dans l'axe de la résistance. Un thermomètre à contact au 1/2 degré ou au 1/10è de degré (dans le cas d'un travail par abaissement de température), branché sur le moteur, régule la température du bain marie par l'intermédiaire du relais.

La cuve contenant la solution-mère est, grâce à ce système, soumise seulement à des variations de température du second ordre. En effet, supposons que la température dans le bain-marie fluctue de 1/10è de degré : pendant le temps nécessaire à ce que cette fluctuation atteigne la température de la solution, la température dans le bain-marie aura repris sa valeur initiale.

.../

---

* Fournisseur = Paris Labo

Cette mécanique, malgré tout assez délicate, nous a souvent causé des ennuis. Ils se classaient en deux catégories :

1) le moteur chauffe trop (car il n'est pas assez refroidi). Nous sommes actuellement en train de faire des essais pour le sous-alimenter.

2) le relais reste collé : nous devons périodiquement le nettoyer, de façon systématique.

La variation dans la solution aura été infime et amortie selon la courbe représentée par la figure 5 :

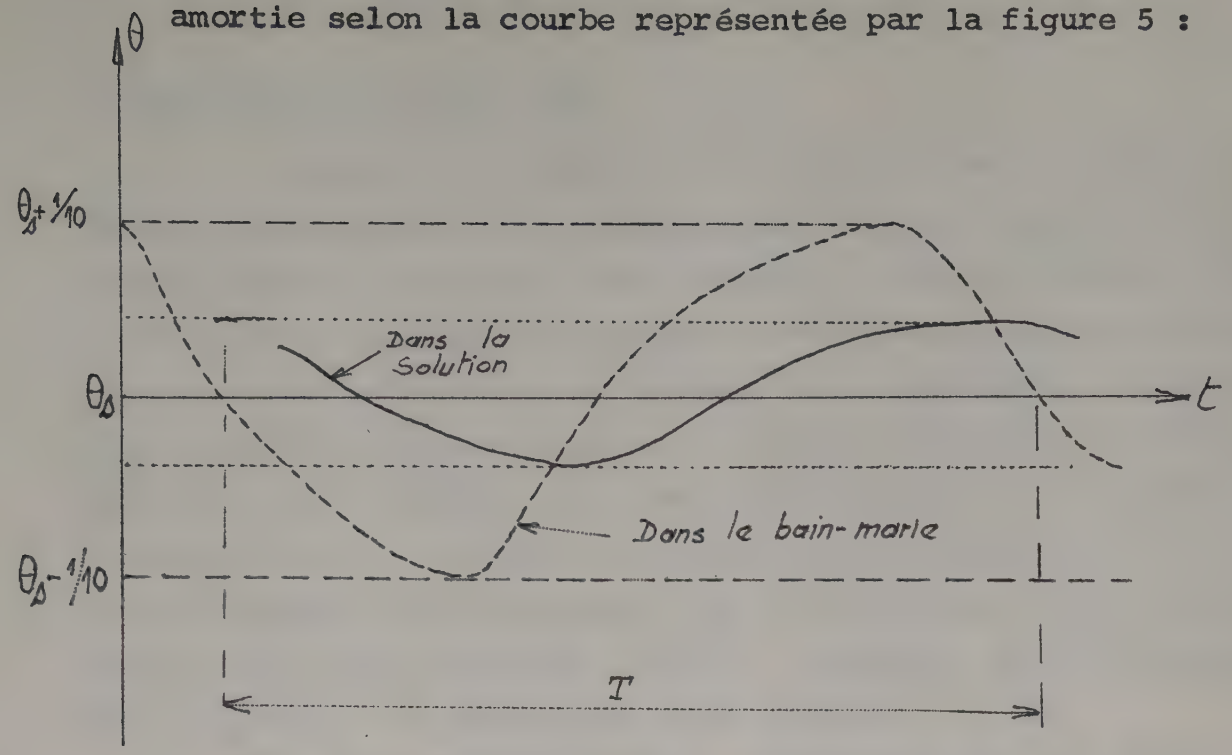



Fig. 5 : Variation de la température dans la solution et dans le bain-marie en fonction du temps.

La période étant la même, mais le phénomène dans la solution présentant un certain retard.

De plus, une coupure du courant éventuelle, ou une panne mécanique, si elles sont vites détectées ne condamnent pas automatiquement le cristal en croissance, sauf s'il est très fragile, ceci grâce à l'inertie thermique du système.

Enfin, le bac contenant la solution, baigne dans ce bain-marie et, n'a de contact avec le système mécanique rigide qui l'entoure, que par l'intermédiaire d'un tuyau en caoutchouc souple : (cf. schéma au bac : Fig. 8). Il ne sera donc que fort peu sensible aux vibrations extérieures. Ainsi le bain-marie nous donne un avantage supplémentaire de bonne inertie mécanique, ce qui n'est pas du tout négligeable.

.../

b - Agitation des solutions

Lorsque un cristal croît au sein d'une solution, les parties sursaturées de la solution qui sont en contact avec le cristal cèdent à celui-ci leur excédent en corps dissous : dans le voisinage du cristal, la concentration de la solution diminue. Elle est donc moins dense et s'élève vers les parties supérieures. Elle est alors remplacée par une solution de densité et de concentration plus fortes, et le cristal continue à se nourrir. Il s'organise donc, au sein de la solution, des mouvements de convection, d'autant plus importants que le cristal est plus gros. Dans le cas d'un germe suspendu à un fil, immobile, le cristal aurait donc tendance à se développer vers le bas.

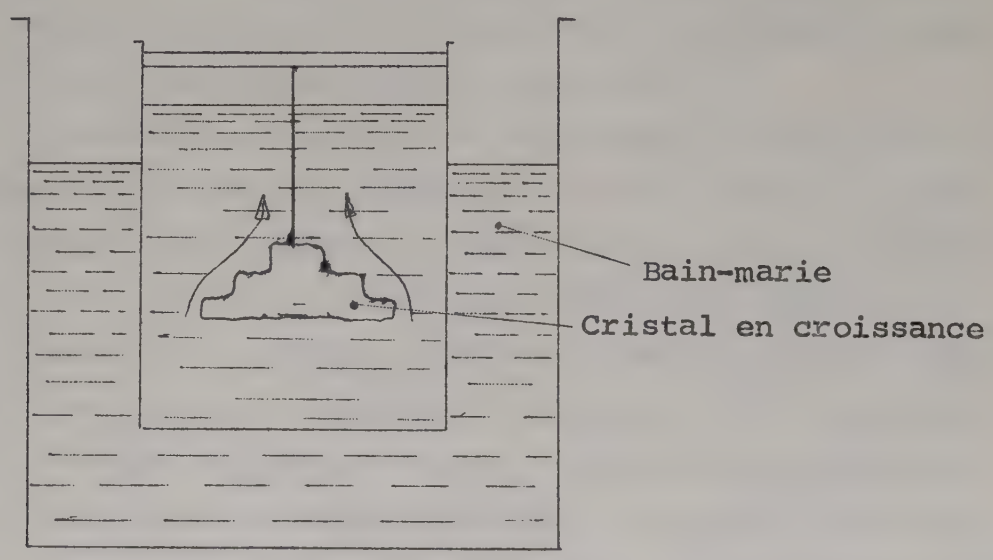



Fig. 6 : Développement du cristal dans la solution.

Pour diminuer ce gradient de concentration

1) on installe la cuve à l'intérieur du bain-marie de telle façon que la surface de la solution dans la cuve soit au-dessus du niveau de l'eau du bain-marie.

2) on agite la solution à l'aide d'un agitateur en plexiglas tournant dans l'axe de la cuve. Cela ne produit qu'une

.../

agitation horizontale du liquide. Mais, périodiquement, le sens de l'agitation est inversé, et grâce aux périodes d'arrêt, la solution est brassée de façon satisfaisante.

D'autre part, les cristaux eux-mêmes sont agités au sein de la solution :

a - BYTEVA a montré que l'augmentation de la vitesse de rotation au-dessus d'une certaine vitesse limite, provoque un retard considérable de vitesse de croissance des faces du monocristal phosphate de dihydrogéno-ammonium ADP (8).

b - Plus généralement, SHABALIN et INYUSKHIN ont montré qu'une importante cristallisation parasite se produit lorsqu'une certaine "vitesse de rotation critique est dépassée" (9). En effet, un germe se fixant sur un site de germination situé à la surface du monocristal en croissance est littéralement balayé par les forces centrifuges et projeté dans la solution où des cristallisations parasites prennent naissance.

Il faut donc, dans le cas de chaque cristal, choisir empiriquement la vitesse de rotation du cristal dans la solution, en essayant de trouver une juste mesure entre une bonne agitation de la solution et une bonne vitesse de rotation du cristal, puisque dans nos dispositifs, le même axe porte l'agitateur de la solution et la barre de suspension des cristaux. Dans le cas de TGS, une bonne vitesse (bonne c'est-à-dire qui nous donne des résultats satisfaisants) a été de 15 tours dans un sens en 55 secondes, 5 secondes d'arrêt, 15 tours dans l'autre sens en 55 secondes, etc...)

Il semble que de meilleurs résultats puissent être obtenus avec un temps d'arrêt plus important, et surtout avec une agitation de la solution autour du cristal fixe.

Nous parlerons plus loin du cas particulier du fluoro-béryllate.

.../

## IV. CROISSANCE PAR EVAPORATION DU SOLVANT

### A - LES DIFFICULTES

#### a - Le choix de la température

Nous avons voulu comparer les vitesses de croissance en masse, selon que l'on opérait au-dessous ou au-dessus du point de Curie. Il n'en était pas question dans le cas du séléniate de triglycine (TGSe), sa température de Curie étant trop base (22°), ni pour le fluoroberyllate de triglycine (TGBF), sa température de Curie étant trop élevée (de l'ordre de 70°). Nous n'avons donc pu établir la comparaison que dans le cas du sulfate de triglycine TGS (TC = 47°). Naturellement, et selon notre attente, un cristal de TGS pousse plus vite - par évaporation - à 50° qu'à 35°, mais nous ne pouvons, en aucun cas, attribuer cette plus grande vitesse au fait que nous opérons au-dessus de TC. Il est sûr qu'à 50°, la pression de vapeur saturante étant plus élevée, le cristal pousse plus vite puisque les interstices par lesquels ont lieu les fuites sont les mêmes. Il faudrait pouvoir contrôler strictement la vitesse d'évaporation et la faire rigoureusement identique dans les deux cas, pour conclure.

Nous avons vu plus haut que, pour une concentration donnée, nous avions avantage à nous placer à la température la plus élevée possible, tout juste avant que le germe ne fonde. Il semble vraiment que c'est lorsque le cristal démarre puis croît très lentement qu'on a le plus de chances d'obtenir de beaux résultats.

On peut penser, que, dans une solution fortement sursaturée, une multitude de germes se déposent sur les faces du cristal, germes entre lesquels existeront des vides pouvant contenir - entre autres - des impuretés subsistant dans la solution.

.../

Ce sont d'ailleurs ces nombreux germes extrêmement petits qui sont balayés des faces dans le cas d'une agitation trop intense du cristal ; cas où - nous l'avons vu - le cristal ne pousse pas au-dessus d'une certaine vitesse de rotation critique. Une face considérée, primitivement plane à l'instant $t_0$, se trouve recouverte d'une couche formée de ces amas moléculaires irréguliers à l'instant $t_1$, et l'on obtient très rapidement un défaut de parallélisme des couches successives : le cristal résultant ne sera pas limpide et sera plus fragile.

Ceci nous amène immédiatement à penser que, dans le cas de cristaux poussant par évaporation, nous n'avons pas intérêt à travailler à haute température. Pratiquement, nous avons dû éviter les températures supérieures à 57-58° :

- d'une part parce que les couvercles et agitateurs (en plexiglas) sont déformés par un long travail dans ces gammes de températures ;
- d'autre part nous avons effectivement constaté que les résultats par évaporation sont <u>mauvais</u> au-dessus de ces températures, l'évaporation devenant trop rapide (le cristal croît trop vite) et trop irrégulière (il croît par sauts brusques, la tension de vapeur saturante dans le bocal, conditionnée par la paroi la plus froide du bocal (son couvercle), devenant alors plus sensible aux variations de température dans la pièce). On observe effectivement dans ces cas-là, de brusques germinations parasites, ou la fusion partielle du monocristal.

Par contre, nous avons obtenu des cristaux satisfaisants par évaporation aux températures de 50-52°, la vitesse de croissance étant tout de même appréciable (de l'ordre de 2,5 g par jour en moyenne pour TGS, pour des volumes de solution de l'ordre de 1,5 litre).

On pourrait penser que, dans le cas d'un travail par abaissement de température, on puisse ne pas tenir compte de la température ambiante (qui est de l'ordre de 26° dans notre salle). S'il est vrai que la température intervient beaucoup moins, et nous l'étudierons au chapitre V, elle influe cependant.

.../

b - Le degré hygrométrique de l'air

Le degré hygrométrique de l'atmosphère de la salle à une grande importance lorsqu'on travaille par évaporation (et dans tous les cas au moment de l'ensemencement si l'on travaille par abaissement de température).

Nous pourrions penser que, dans la salle fermée où nous travaillons, cette grandeur est constante puisque le même nombre de cuves travaille et évapore en permanence. Un état de régime ne tarde pas à s'établir. Dans la pièce, de toute façon, on est loin d'être à une tension de vapeur saturante correspondant à la température de la pièce, puisqu'on n'a jamais observé de condensation sur la paroi la plus froide (porte).

La tension de vapeur dans un bac $\geqslant$ tension de vapeur dans la pièce

En fait, nous sommes obligés de renouveler l'air de la pièce pour pouvoir y travailler. Pour ceci a été prévue une soufflerie qui pompe de l'air atmosphérique au niveau du sol et propulse cet air neuf au deuxième étage sous terre. Si cette soufflerie fonctionnait constamment, elle traduirait, dans la salle, les variations de degré hygrométrique de l'atmosphère.

Cette soufflerie ne fonctionne que de façon intermittente et, en particulier, est arrêtée la nuit, afin justement d'éviter de trop importantes variations de degré hygrométrique.

Nous avons voulu enregistrer les variations de degré hygrométrique dans notre laboratoire : 1) la pompe fonctionnant en permanence : on obtient la courbe I (Fig. 7)

2 sans pompe, le degré hygrométrique est plus stable. Il s'établit un équilibre dans cette enceinte close, mais cet équilibre est immédiatement rompu quand la porte s'ouvre : on obtient alors des sauts brusques qui sont nettement visibles sur la courbe II, et qui sont inévitables.

Ces fluctuations vont entraîner des variations dans la vitesse d'évaporation des bacs.

.../

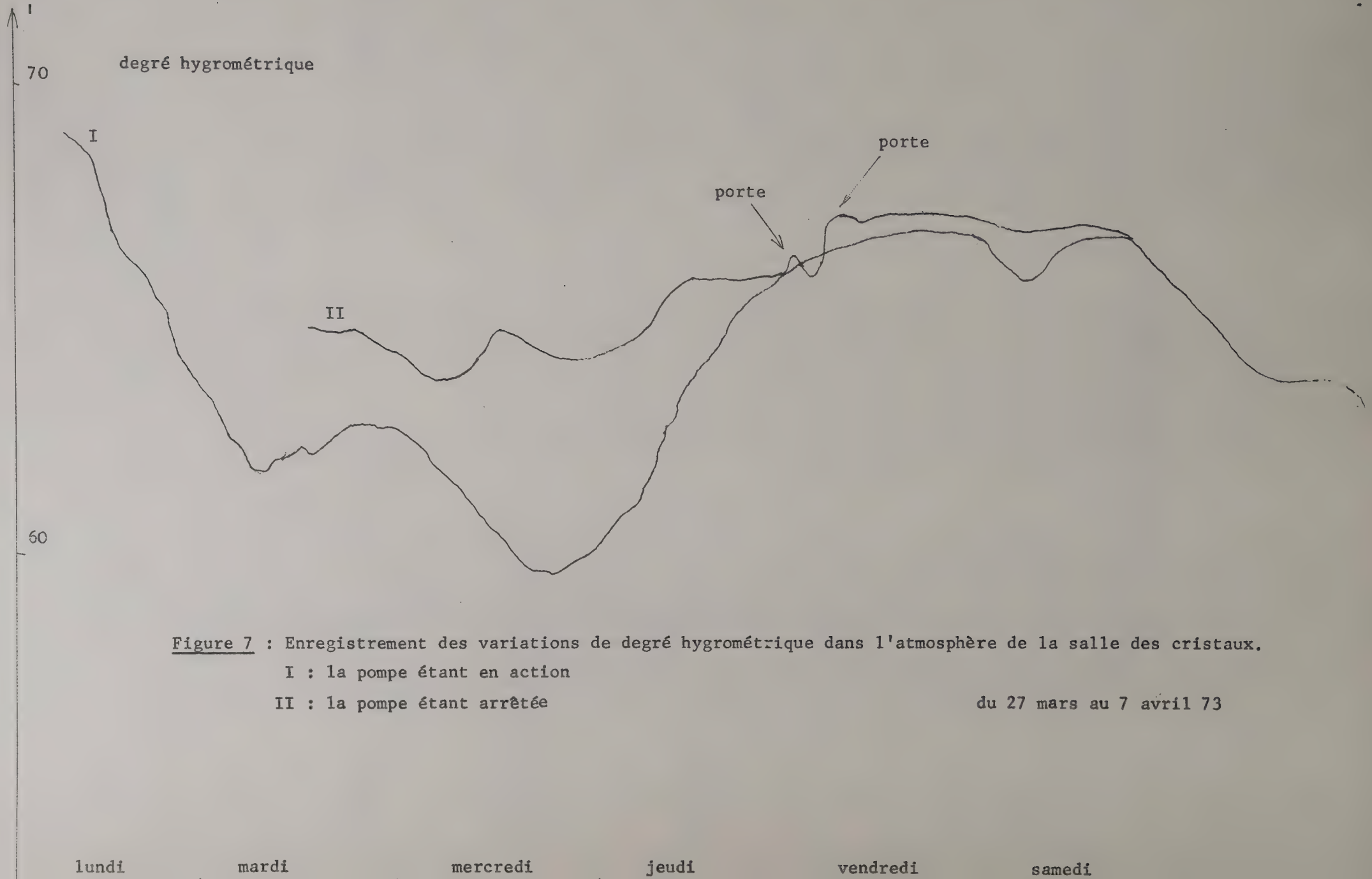



Figure 7 : Enregistrement des variations de degré hygrométrique dans l'atmosphère de la salle des cristaux.
I : la pompe étant en action
II : la pompe étant arrêtée

du 27 mars au 7 avril 73

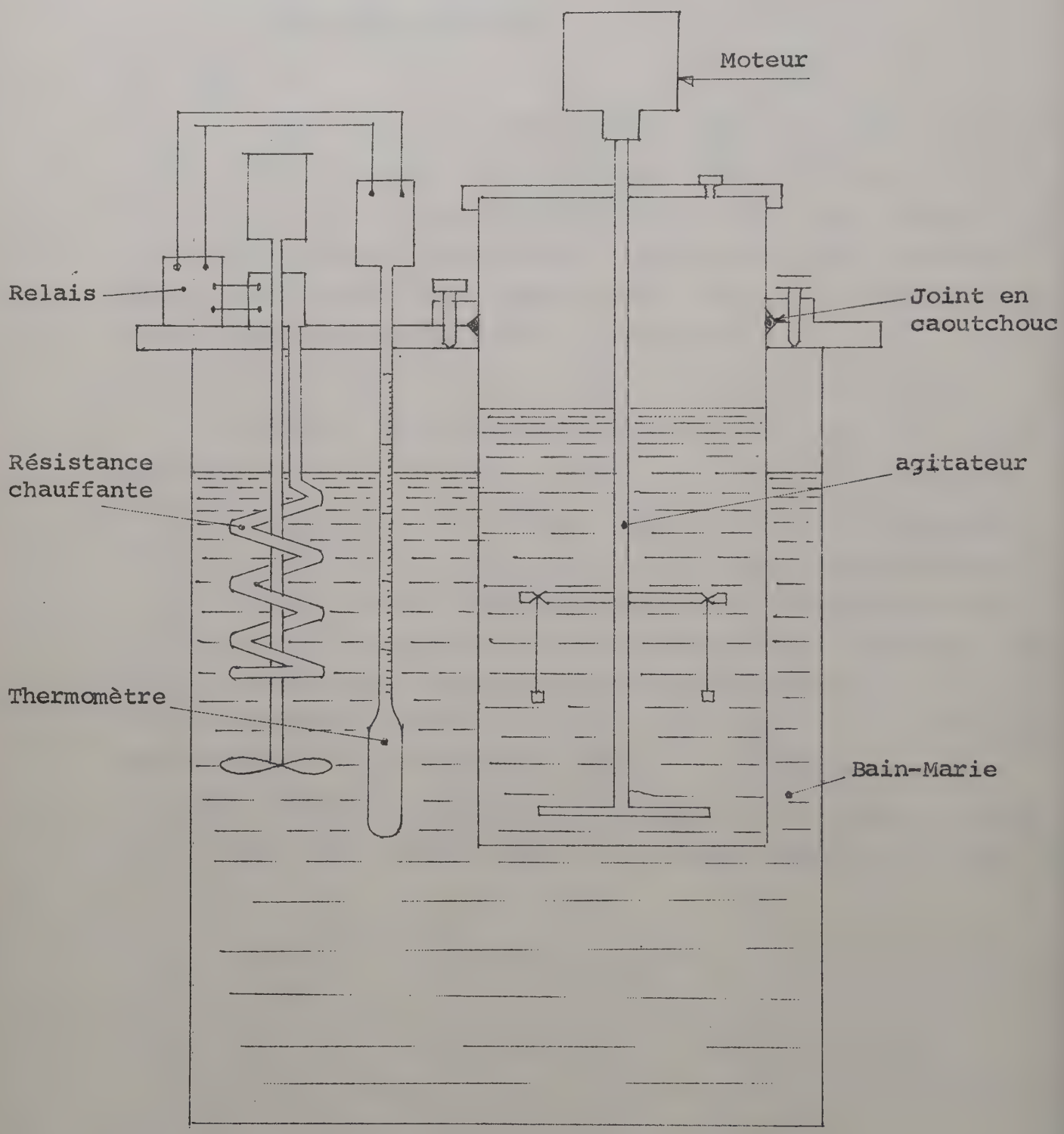



Fig. 8 : Schéma d'un appareillage pour la croissance de cristaux par évaporation.

## B - BAC A DEUX CRISTAUX

### 1 - TGS

Dans un bac de quatre litres, nous avons fait pousser des cristaux de sulfate de triglycine (TGS). Ce composé est obtenu par action de 3 moles de glycocolle $NH_2 - CH_2 - COOH$ (pro-analysi-Merck) sur une mole d'acide sulfurique (puriss. Fluka). Le glycocolle est dissout dans l'eau ; la réaction s'effectue donc en solution selon la réaction :

$$3\ NH_2 - CH_2 - COOH + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_2 - CH_2 - COOH)_3\ H_2SO_4$$

Le TGS, très soluble dans l'eau, recueilli par recristallisation dans l'acool méthylique, suivie de décantation et filtration sous vide. Le composé obtenu, une fois desséché doucement à l'étuve se présente sous forme d'une poudre blanche.

Cette poudre, redissoute dans de l'eau distillée, est placée dans le bac à cristallisation décrit par la figure 8. Selon la température à laquelle nous voulons travailler, - et comme nous voulons le faire, la plupart du temps sur 1,5 à 2 litres de solution, - nous pesons la quantité de TGS nécessaire à la solution à cette température, conformément à la courbe de solubilité donnée par Nitsche (10). Par exemple 500g/l à 52° (Fig. 9)

.../

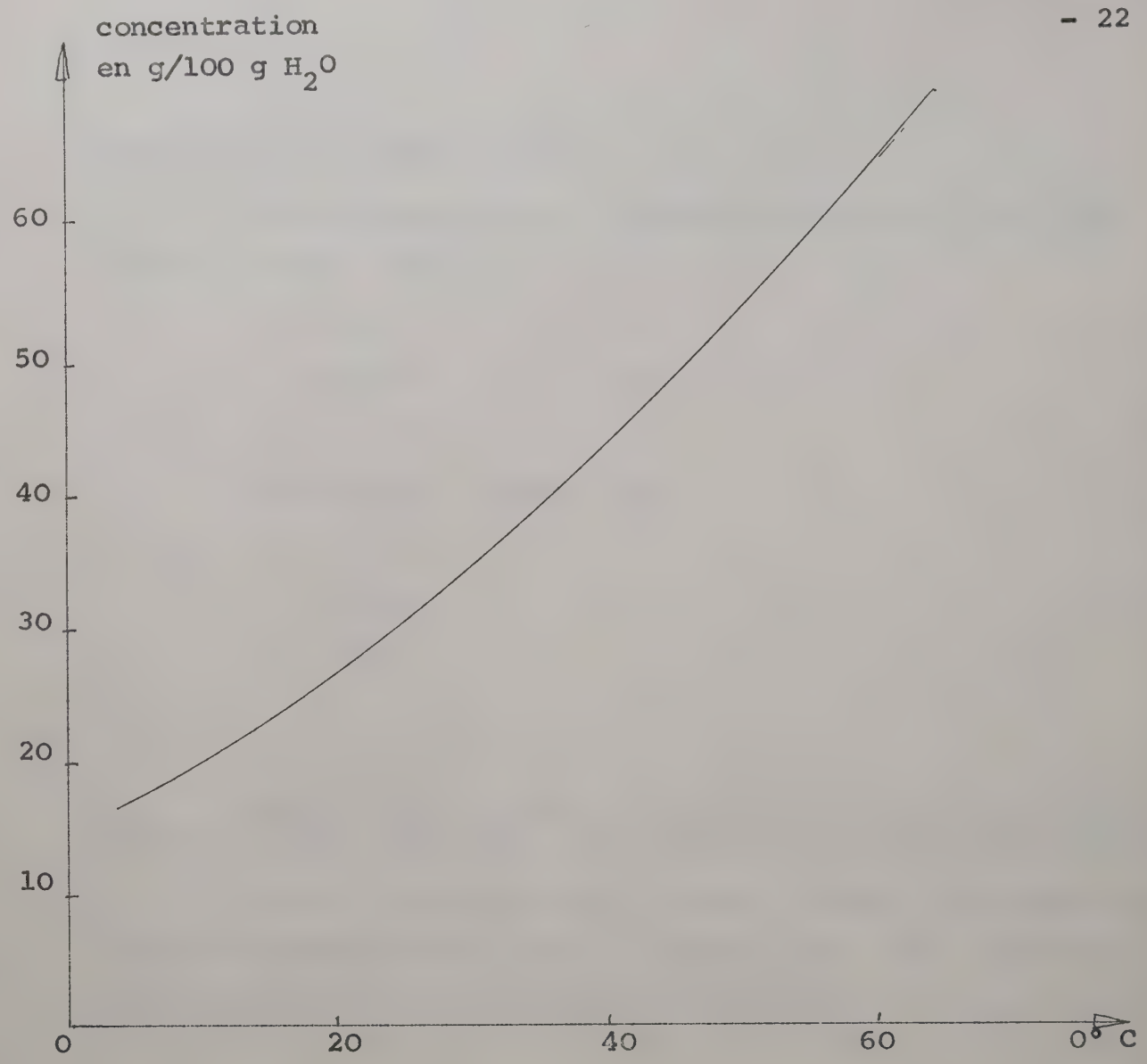



Fig. 9 : Courbe de solubilité du TGS dans l'eau (10)

Dans ce bac, la dissolution est accélérée par l'agitation, et la solution obtenue est filtrée sur laine de verre. A ce moment-là, on procède comme il a été indiqué plus haut, pour l'ajustement de la plus légère sursaturation possible et l'ensemencement des deux germes.

Nous avons noté que c'est aux alentours de 50 - 52° que les résultats les plus rapides étaient obtenus : à savoir la croissance d'un monocristal de TGS de 51 g en 21 jours, sans neige et défaut apparent. L'évaporation naturelle par les interstices entre le vase et son couvercle, est à cette température, le maximum supportable par le cristal pour qu'il pousse correctement.

.../

Description du cristal obtenu

Le TGS appartient au système monoclinique, les constantes de maille étant :

$a_o = 9,15$
$b_o = 12,69$ $\beta = 105° 40$
$c_o = 5,73$

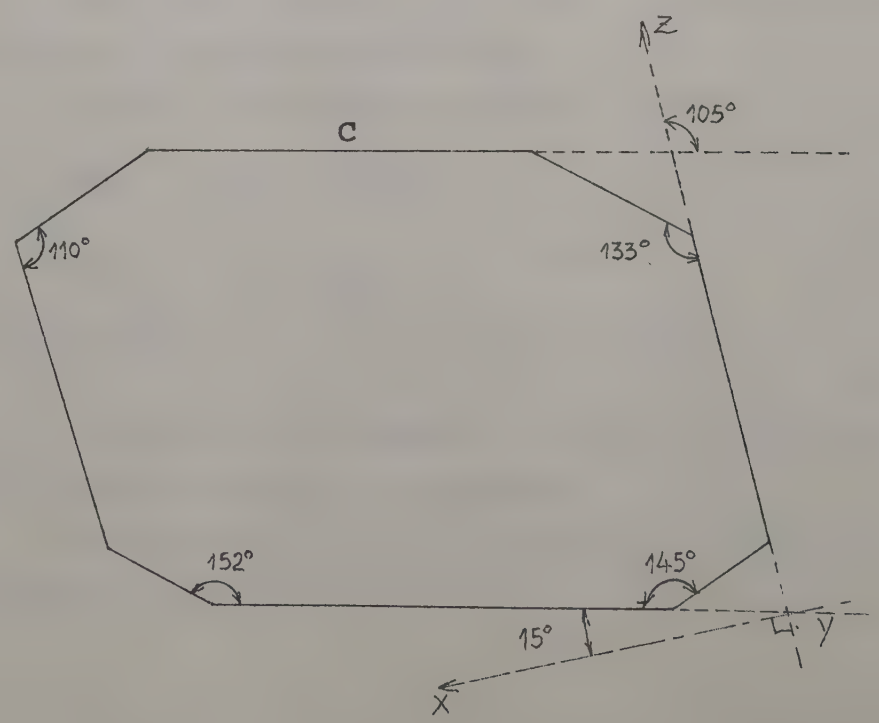
selon WOOD et HOLDEN (11)

et $a = 9,41$
$b = 12,64$
$c = 5,73$

$\beta = 110° 23$

selon HOSHINO, OKAYA et PEPINSKY (12) (qui n'ont pas choisi les mêmes plans pour caractériser la maille élémentaire).

L'axe Y est parallèle à l'axe b, l'axe Z est parallèle à la face naturelle qui forme un plan de 105° avec la face C, qui est la face la plus développée. (Fig. 10).

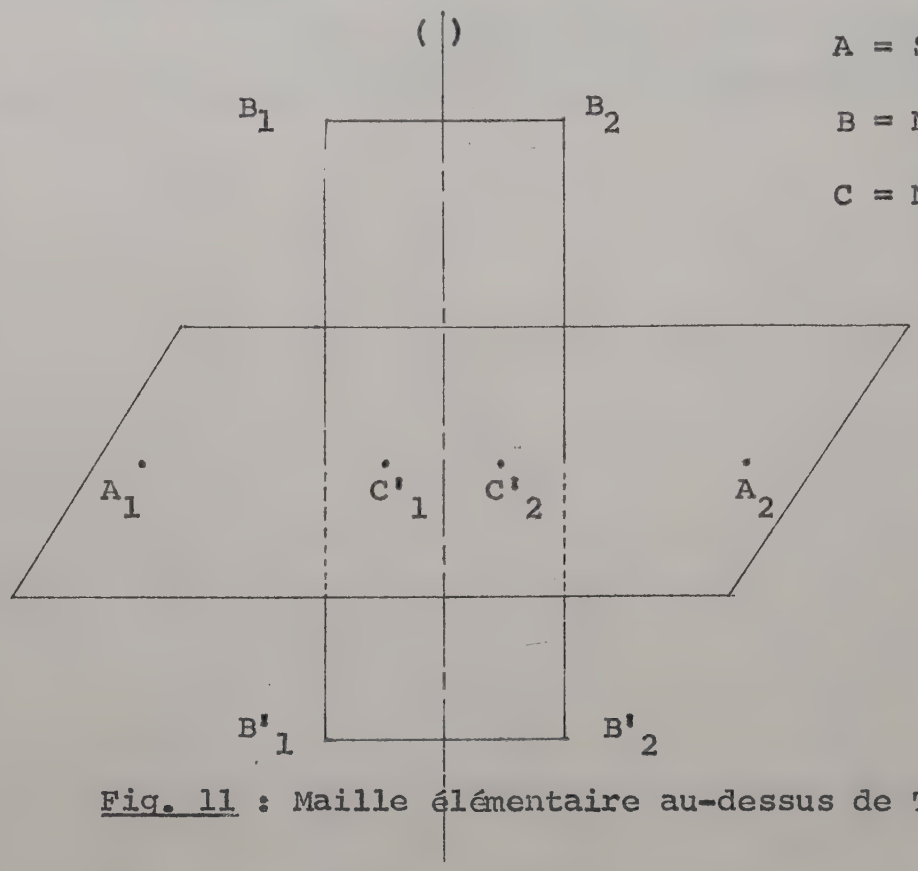



.../

Fig. 10 : Section du cristal par un plan perpendiculaire à l'axe binaire (OX, OY, OZ, sont les axes de l'éllipsoïde des indices).

La maille élémentaire contient 2 molécules.

Au-dessus du point de transition, les deux groupements $SO_4$ se trouvent dans le plan de symétrie et sont symétriques l'un de l'autre par rapport à l'axe binaire (13).




A = $SO_4$ --

B = $NH_3$ - $CH_2$ - COOH

C = $NH_2$ - $CH_2$ - COOH

Fig. 11 : Maille élémentaire au-dessus de TC (14).

Au-dessous du point de Curie, le plan disparaît. La structure est légèrement modifiée.

En fait, la formule correcte est :

$$\left.\begin{array}{l}(NH_3^{+} - CH_2 - COOH)_2 \\ (NH_3^{+} - CH_2 - COO^{-})\end{array}\right\} SO_4^{--}$$

ion glycinium ion glycine (zwitter

Le $NH_3$ de l'ion glycine est hors du plan des autres atomes. Les ions glycinium sont plan.

Ces résultats ont été confirmés en 1971 par PADMANABHAN et YADAVA (15).

.../

Le cristal obtenu présente un très grand nombre de faces, et la croissance a lieu sensiblement à la même vitesse selon les directions a, b, c quoiqu'encore la direction b soit sensiblement privilégiée.

En travaillant au-dessous du point de Curie, la croissance n'a pas lieu à la même vitesse selon les directions b et - b.

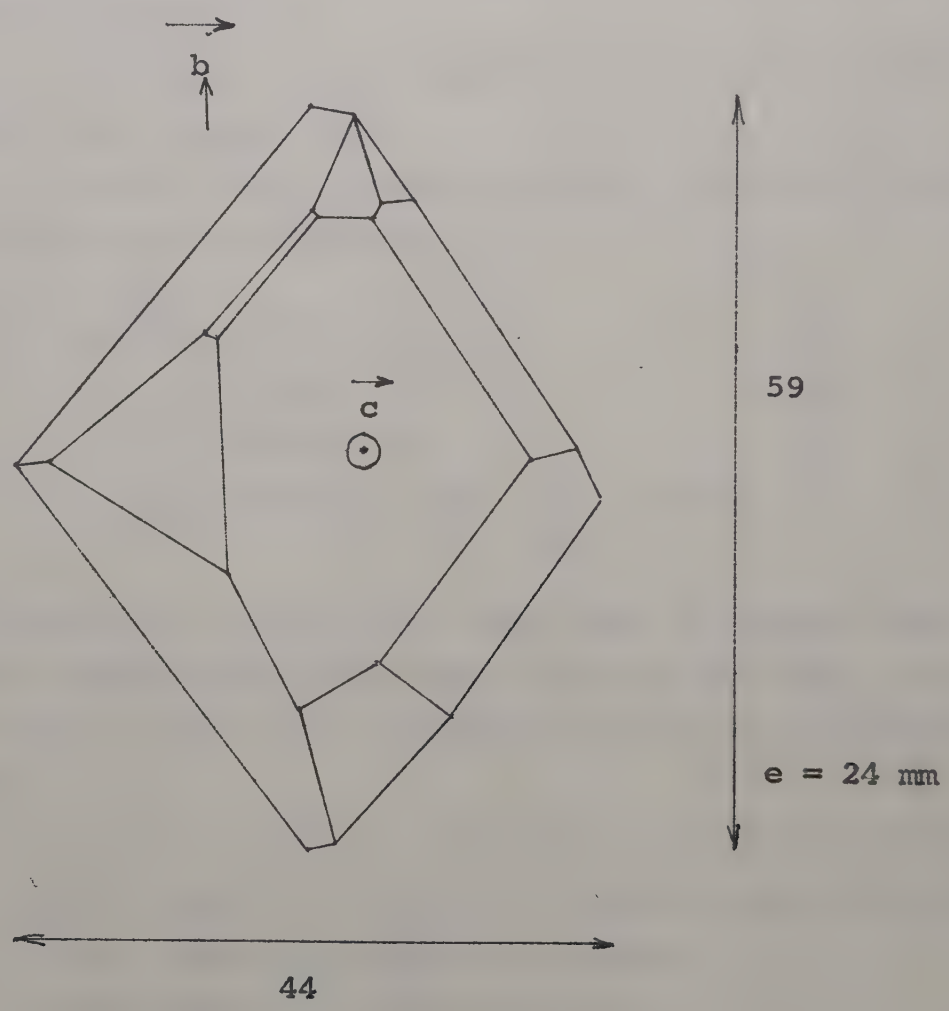



Fig.12 : Schéma d'un cristal de TGS.

2 - TGS + impuretés

Le TGS est un cristal qui pousse bien en l'absence de toute impureté. Nous avons cependant essayé d'introduire dans ce cristal un certain nombre d'impuretés.

a - Pour savoir si le cristal accepterait de les intégrer ;

b - Parce que le laboratoire était intéressé par les éventuelles modifications des propriétés électriques que cette intégration provoquerait ;

c - Parce que nous voulions observer si le cristal pousserait plus rapidement ;

d - Pour observer les éventuelles différences morphologiques que cela entraînerait.

Nous avons introduit du fer $Fe^{3+}$
du chrome $Cr^{3+}$
du thallium $Tl^{+}$
de l'alanine : $NH_2 - CH(CH_3) - COOH$

toujours mélangés à la solution sous forme de sulfate afin de ne pas faire interférer d'autres ions étrangers que ceux qui nous intéressaient et dans des concentrations que nous préciserons plus loin.

a - Dans le cas de l'introduction d'impuretés colorées, il est manifeste que le cristal en incorpore = ainsi un cristal de TGS + Fe est légèrement teinté en rouille
TGS + Cr est légèrement teinté en mauve.
et l'on peut remarquer, dès à présent, que ces cristaux sont d'autant moins colorés qu'ils sont plus limpides.

Dans le cas de l'alanine levogyre, de l'alanine racémique et du thallium, nous n'avons bien sûr pas pu observer de différence de coloration, mais une différence de faciès.

.../

Nous avons cependant très vite pu supposer que si l'impureté s'intègre, elle s'intègre en de très faibles proportions. En effet :

1) Plus on sort de monocristaux de TGS de la solution TGS/Fe, plus on observe un renforcement de la coloration initialement brun-pâle de la solution. La solution devient donc peu à peu relativement plus concentrée en fer : il faut donc que la concentration en fer dans le cristal soit plus faible que dans la solution.

2) Dans le cas du thallium, nous observons un aplatissement progressif du cristal selon sa face principale C, au fur et à mesure que la solution s'appauvrit en TGS ; les cristaux sortis de la cuve contenant 1 mole % de thallium tendent à prendre peu à peu le faciès extrêmement aplati de ceux sortant de la cuve contenant 5 moles % de thallium.

Nous avons cependant tenu à mesurer, sur un cristal au moins, la concentration en impureté introduite. Le problème du point de vue chimique semble a priori fort simple : il s'agit du dosage d'un métal (nous avions choisi le fer, pour commencer) dans un corps organique.

Nous avons procédé à un dosage colorimétrique du fer par la méthode au thiocynate, simple ; puis à l'o-phénanthroline, qui permet le dosage de très faibles traces. Or, dans les deux cas, le pourcentage en fer, inclus dans le cristal, s'est revélé trop faible pour permettre de donner un chiffre exact. On a pu estimer seulement : que la concentration en fer inclus dans le cristal est comprise entre $10^{-4}$ et $10^{-5}$.

Pour avoir une plus grande précision, il aurait fallu faire le dosage à partir d'échantillons pesant une dizaine de grammes. Mais alors, l'essai auquel nous voulions initialement procéder, à savoir le dosage de plusieurs échantillons situés

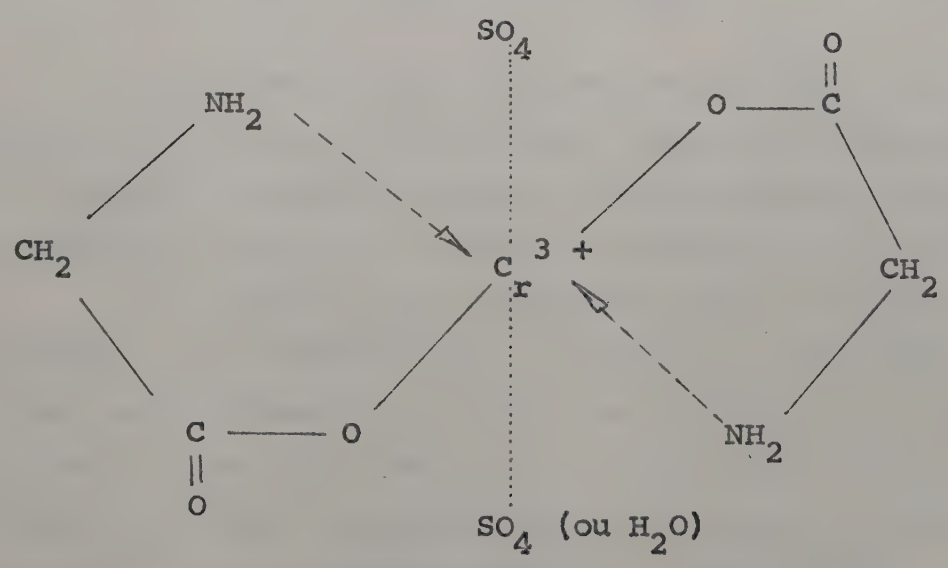
.../

à des distances variées du germe, et prélevés selon des directions privilégiées, n'est plus réalisé : d'aussi grosses quantité ne permettent plus que d'obtenir des valeurs moyennes.

Nous nous sommes alors demandés si le fer et le chrome (et peut-être même le thallium) ne sont pas inclus dans le cristal sous forme de complexes. En effet, se sont des métaux de transition, et leur action donne naissance, dans certaines conditions, à des complexes stables. D'autant plus que l'agent complexant est ici tout trouvé : le glycocolle possède un atome donneur N dans le radical - $NH_2$ -.

Cette chélation est affirmée par LOESCHE et WINSCH en 1965 (16) dans le cas du cuivre.

Dans le cas du fer et du chrome, cette chélation est donc fort probable, d'autant plus qu'avec le glycocolle, on obtient des cycles à 5 maillons particulièrement stables qui devraient être de ce type :




.../

Les liaisons .....> sont des liaisons de covalence dative où N est l'atome donneur et Cr (ou Fe) l'ion central accepteur.

Lorsque l'on procède au dosage du fer, ce métal n'est pas vraiment caché aux réactifs employés puisque la concentration trouvée n'est pas nulle. Sans doute une partie, au moins, du complexe se dissout-elle dans l'eau (puisque l'on opère en solution), ou bien le complexe créé par les réactifs de dosage est relativement plus stable que le complexe initial : les ions primitivement extérieurs à la sphère de coordination viendraient à l'intérieur et l'on assisterait à la création des complexes plus stables.

En 1971, MORAVEC et NOVOTNY ont étudiés des monocristaux de TGS dopés au nickel ($Ni^{2+}$), au Cuivre ($Cu^{++}$) et au fer ($Fe^{3+}$). Ils affirment que la distribution des impuretés entre la solution et le cristal est proportionnelle à la concentration du chélate existant dans la solution.

Nous avons voulu essayer de préciser ce dosage de l'impureté à l'aide de l'analyseur à sonde électronique de CASTAING. Cet appareil permet de mesurer la composition chimique dans un très petit volume (de l'ordre de quelques microcubes).

On utilise pour cela un faisceau d'électrons que l'on focalise sur l'échantillon. La matière, excitée par ces électrons est ionisée et émet un spectre caractéristique de rayons X que l'on peut analyser à l'aide d'un spectromètre. Pour un élément A donné, on mesurera dans les mêmes conditions les intensités émises respectivement par l'échantillon et par un témoin connu, représentatif de cet élément. Le rapport de ces intensités donnera, en première approximation, le titre massique de A.

.../

Nous avons balayé, à l'aide de cet appareil, quatre surfaces de 100 $\mu^2$ chacune, taillées dans un plan perpendiculaire à b. Tous les résultats ont été négatifs : la concentration en fer dans ces échantillons était inférieure au seuil de sensibilité (pour le fer) de l'appareil.

Ceci confirme que l'intégration en métal (complexé ou non) dans le cristal de TGS est très petite.

D'autre part, ceci pourrait conduire à nous laisser supposer que le métal s'intègre peut-être par amas à l'intérieur du réseau et que toute région dans laquelle on ne rencontre pas de "paquet" d'impureté, en est pratiquement exemptée. Pour vérifier ceci, il faudrait procéder à des dosages à la microsonde sur un très grand nombre d'échantillons choisis sur une même lame, puis sur des lames différents.

Quoiqu'il en soit, on ne peut guère conclure de façon plus précise : fer, chrome, thallium s'intègrent bien dans le cristal de TGS, mais en proportion beaucoup plus petite que celle introduite initialement dans la solution.

b - Les modifications des propriétés électriques seront étudiées par une autre partie du laboratoire.

c - D'une façon générale, nous avons constaté que l'adjonction d'impuretés, dans de faibles proportions, n'affecte évidemment pas la vitesse de croissance du cristal, toutes choses étant égales par ailleurs, à savoir les orifices d'évaporation, la température du bain, etc... Ainsi, si nous travaillons aux environs de 50 - 52°, et dans les conditions précédemment décrites, (en opérant toujours sur 1,5 à 2 litres de solution), nous obtenons, pour TGS pur, une croissance de l'ordre de 2,5 g/jour. Elle est du même ordre de grandeur si l'on ajoute 1 mole % de Tl (2,4 g/j) ou 1 m % de Fe (2 g/j.).

.../

Par contre, la vitesse de croissance diminue nettement si l'on augmente la quantité d'impureté : si au lieu d'introduire 1 m % Tl, on en introduit 5 m %, la vitesse de croissance passe de 2,4 g/j à 0,5 g/j. Elle est de 0,9 g/j si l'on introduit 3,5 m % de sulfate d'alanine. Si l'on introduit 5 moles % de Cr, la croissance est pratiquement stoppée.

(Supposons en effet, qu'il y ait équilibre entre le liquide et sa vapeur saturée. L'unité de surface du liquide reçoit par seconde un flux $\phi_0$ en masse, par exemple. Une fraction $\alpha \simeq 1$ se fixe sur le liquide, le reste $\alpha - 1$ est réfléchi. Comme il y a équilibre, et que la vapeur est saturante à la température T, le liquide émet un flux égal à $\alpha \phi_0$ .

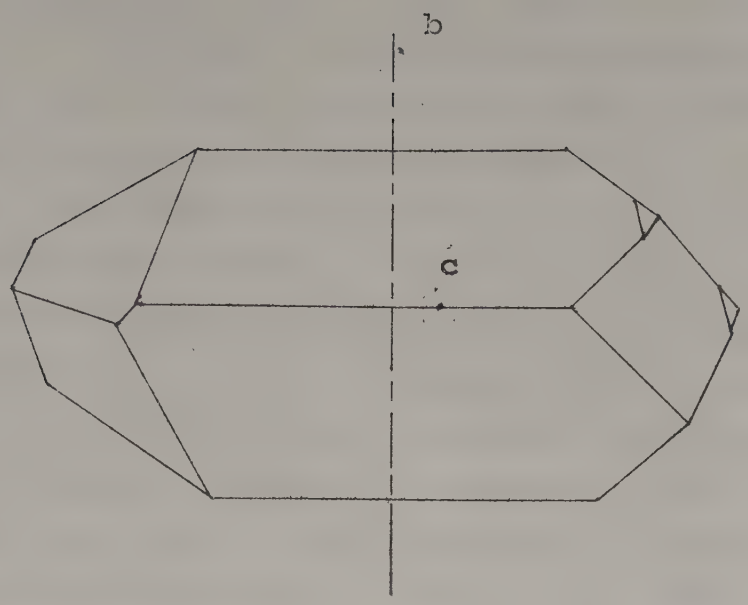
Si la pression au-dessus du liquide devient plus faible (comme dans le cas envisagé où il y à une paroi plus froide : le couvercle du bocal), le flux de liquide émis par la surface du liquide demeure $\alpha \phi_0$. Seul est modifié, le nombre de molécules qui rebondissent à la surface du liquide.

$\phi_0$ ne dépend que de la température du bac, et de la chaleur latente de vaporisation, mais $\alpha$ dépend peut-être un peu de la concentration et de la configuration électronique des ions étrangers ajoutés dans la solution).

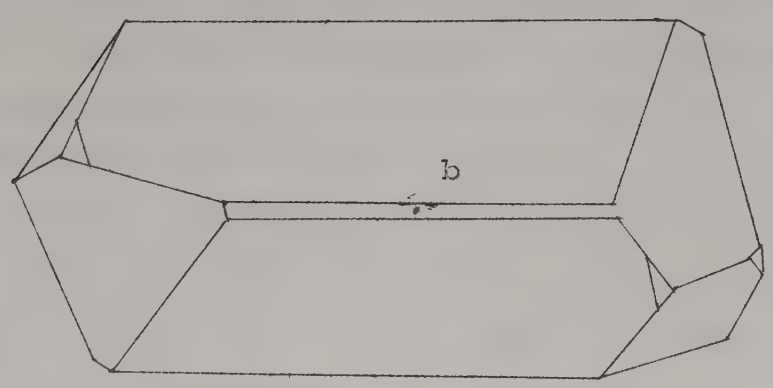
d - Introduction d'impuretés : modifications du faciès

1) <u>Le fer</u> : l'introduction de fer (dans la proportion de 1 mole pour cent) ralentit considérablement la croissance selon l'axe monoclinique $\vec{b}$. La face prédominante C disparaît complètement ainsi que l'indiquent les figures 13 . Le cristal est légèrement coloré. (Photo n° 1).

.../




a - vu de face




b - vu de dessus

Fig. 13 : Schémas d'un cristal de TGS issu d'une solution contenant 1 mole % de Fe.

.../

2) Le thallium : nous avons introduit du sulfate de thallium dans des solutions de TGS dans des proportions de 1 mole pour cent et de 5 moles pour cent. La face C prend d'autant plus d'importance que l'on met davantage de Tl. Ainsi, pour 5 moles %, on obtient des cristaux plats de quelques millimètres d'épaisseur seulement. Nous avons comparé, par exemple, 2 cristaux de TGS ayant sensiblement la même longueur selon l'axe $\vec{b}$ (-69 et 66 mm), et provenant, l'un d'une solution à 1 % de thallium, l'autre d'une solution à 5 %. L'épaisseur (mesurée parallèlement à l'axe $\vec{c}$) passe de 22 mm (pour 1 %) à 6 mm (pour 5 %). Donc le thallium produit un blocage de la croissance selon la direction $\vec{c}$ (Fig. 14). WIEDER et PARKERSON (18) ajoutent que l'épaisseur obtenue est aussi conditionnée par l'épaisseur du germe de départ.

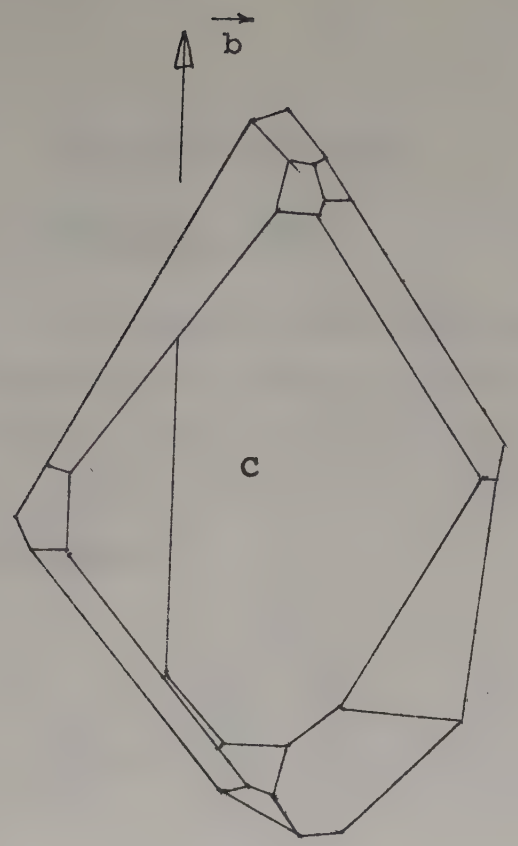
Photos n° 2 et n° 3.

3) Le chrome : dans des concentrations supérieures à 5 moles %, le chrome stoppe pratiquement la croissance de TGS. Pour des concentrations de l'ordre de 0,5 mole %, on observe une croissance privilégiée selon la direction $\vec{c}$, et la face C est d'autant moins importante que la concentration en $Cr^{3+}$ augmente. La coloration est mauve pâle et TOYODA et TANAKA remarquent qu'elle diminue au cours du temps, une fois le cristal sorti de la solution. (19).

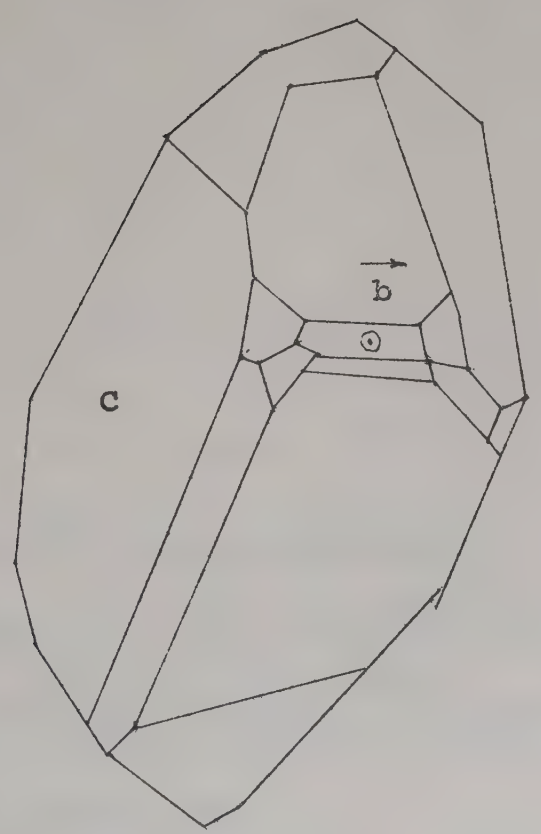
Photo n° 4.

4) L'alanine : nous avons introduit à la solution de TGS du sulfate d'alanine levogyre, selon la concentration de 3,5 m %, et du sulfate d'alanine racémique selon 5 m%. Dans les deux cas, nous avons obtenus des cristaux limpides, beaucoup plus massifs que ceux de TGS pur. La croissance est retardée dans la direction $\vec{b}$. Ainsi, alors que dans le cas d'un cristal de TGS pur nous avions mesuré une épaisseur (selon $\vec{c}$) de 24 mm pour une dimension de 59 mm selon l'axe $\vec{b}$, nous obtenons ici, une épaisseur de 30 mm pour une dimension de 54 mm selon $\vec{b}$.

.../




a - vu de face




b - vu de dessus

Fig. 14 : Schémas d'un cristal de TGS issu d'une solution contenant 1 mole % de thallium.

.../

## C - BAC A SIX CRISTAUX

### Premiers essais

Ces bacs avaient été prévus pour obtenir une production importante de cristaux moins limités en dimensions que dans les bacs à 2 cristaux, et aussi afin d'observer la croissance de 6 cristaux ensemencés et poussant tous dans des conditions identiques.

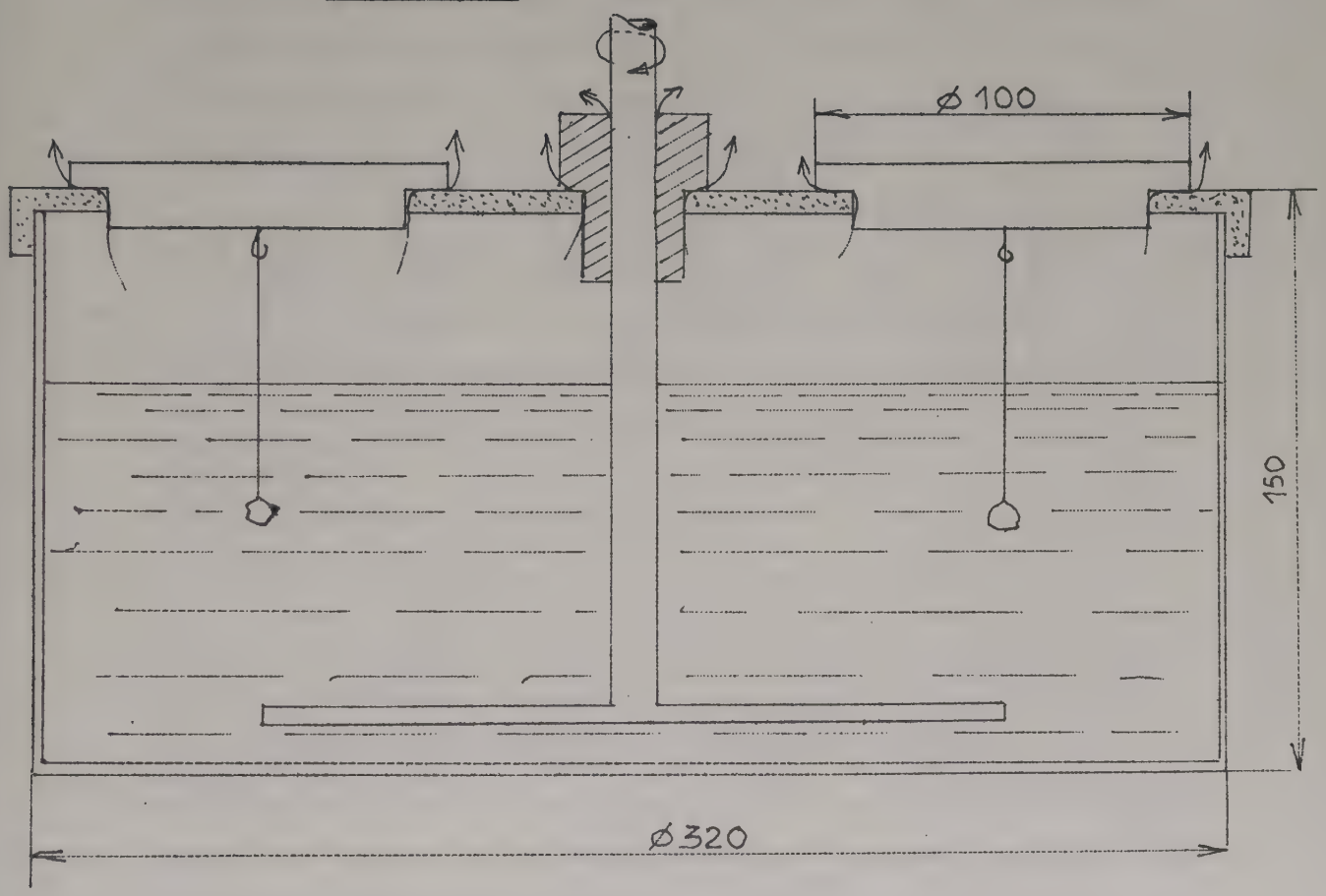



Fig. 15 : Bac à six cristaux

Le couvercle supérieur est percé de 6 trous où viennent se loger 6 bouchons porteurs des crochets auxquels sont suspendus les 6 germes.
Vitesse de rotation de l'agitateur : 11 tours en 55 secondes dans un sens. 5 secondes d'arrêt.
11 tours en 55 secondes dans l'autre sens.

.../

Dans ces cuves, la solution est agitée, mais les cristaux restent immobiles.

Pratiquement, les résultats obtenus par ces bacs n'ont jamais été satisfaisants. Nous avons essayé de les expliquer par les raisons suivantes :

1) Le temps et les manipulations malcommodes nécessaires à la filtration du gros volume de solution contenu dans le bac (de l'ordre de 6 litres) faisaient que cette filtration était moins efficace que par les autres méthodes. Ainsi par exemple, notre salle n'étant que partiellement dépoussiérée, plus le temps de filtration est long, plus la quantité de poussière introduite pendant la filtration est importante.

Il est tout de même intéressant de constater que les 6 cristaux issus de germes non identiques certes, mais soigneusement sélectionnés, nous n'avons jamais obtenu 6 cristaux comparables - soit en grosseur (obtenus au bout d'un même temps)
- soit en qualité macroscopique.

Second essais

Nous avons remarqué plus haut qu'un démarrage suffisant de la croissance était une condition essentielle pour obtenir un beau monocristal. Pour réaliser cela, nous avons dans un premier temps, juste après l'ensemencement des 6 germes, colmaté les fuites du mieux possible , en collant sur les interstices un fort papier adhésif. On l'enlève dans un deuxième temps afin d'accélérer le processus. Là encore, les résultats furent décevants.

Troisième essais

Dès le départ nous avons colmaté les fuites, mais nous les avons laissé colmatées durant tout le processus de

croïssance. Après avoir laissé croître les germes plusieurs jours, (l'évaporation résiduelle étant amplement suffisante pour ce début de croissance) nous avons fait décroître la température lentement et manuellement, sur estimation visuelle.

D'autre part, nous avons modifié les orifices d'ensemencement (Fig. 16) : nous avons fait percer, au centre des six couvercles de 100 mm de diamètre, des trous tout juste suffisants à laisser passer le germe et nous avons comblé ce trou grâce à un bouchon de plexiglas vissé au couvercle et soutenant le crochet de suspension du cristal. Ainsi, au moment de l'ensemencement, nous n'obtenons plus une évaporation aussi brutale puisque, au lieu d'enlever un couvercle de 100 mm de diamètre, nous ne faisons plus que retirer un bouchon de 14 mm, et nous diminuons la quantité de poussières introduites alors, sans pour autant augmenter dans l'appareillage les interstices d'évaporation.

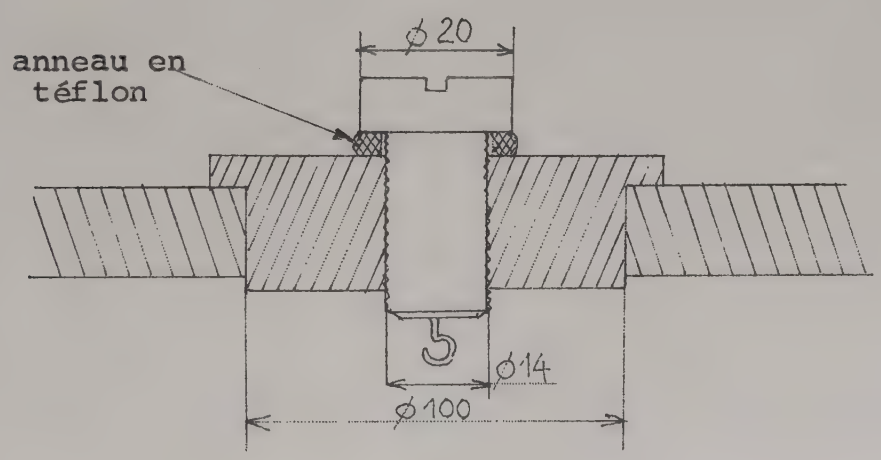



Fig. 16 : Modification d'un couvercle sur une cuve à six cristaux.

.../

Les cristaux ainsi obtenus sont bien plus satisfaisants. Mais,,en réalisant successivement toutes ces modifications d'appareillage, nous avons glissé de la croissance par évaporation à la croissance par abaissement de température (avec cependant toujours un peu d'évaporation résiduelle) et avons ainsi réalisé par l'expérience l'avantage de la seconde méthode par rapport à la première. Outre qu'une enceinte hermétiquement close est protégée des poussières extérieures (sauf à l'ensemencement) elle nous permet d'être absolument maîtres de la seule variable qui importe désormais : la température. de la solution.

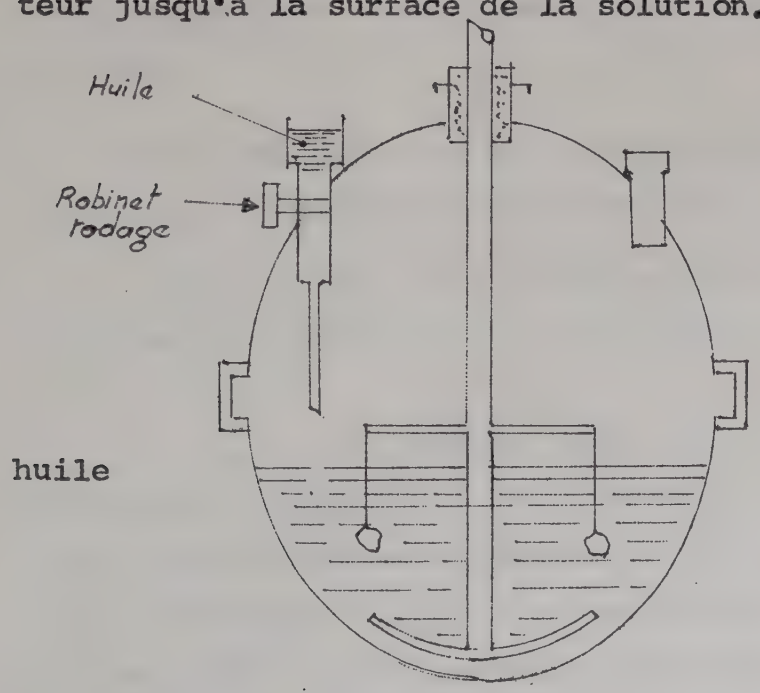
.../

## V. CROISSANCE PAR ABAISSEMENT DE TEMPERATURE

Travailler rigoureusement par abaissement de température signifie que l'on aurait préalablement éliminé toute évaporation de la solution. Or,

i) dans la mesure où il y a - malgré tout - des fuites, ne serait-ce que le long de l'agitateur, et nous ne nous servons pas - en général - de matériel qui fonctionne rigoureusement et exclusivement par abaissement de température -

On peut cependant penser éliminer les fuites en recouvrant la surface d'évaporation de la solution d'un film d'huile de vaseline préalablement soigneusement purifiée (par distillation). (Soigneusement purifiée car, si l'huile entraîne des poussières, ces dernières serviront de nids de germination et l'on observera la croissance de germes à la surface de séparation des deux liquides). De plus si, à l'ensemencement, le germe traverse la couche d'huile, il se souille. Il faut donc faire l'ensemencement, attendre la stabilisation, puis introduire doucement l'huile grâce à un tube plongeant dans le réacteur jusqu'à la surface de la solution.




.../

Fig. 17 : Poussée d'un cristal en annulant totalement l'évaporation grâce à une couche d'huile.

C'est d'ailleurs la façon dont procèdent DULEY et FINNINGAN à Toronto (Canada) (20). Mais ils ne donnent aucun détail sur la façon dont ils pratiquent l'ensemencement des germes dans la solution.

Nous gardons donc intacts les problèmes que pose un ensemencement dans le cas d'un abaissement de température, problèmes que nous avons évoqués au chap. II, et qui font que :

ii) au moment de l'ensemencement du germe, lorsque nous débouchons le col latéral du réacteur, une évaporation importante se produit brusquement (cf. aussi p. 10 )

1 - Sulfate de glycocolle "optipur"

Afin de compléter notre série de cristaux de sulfate de glycocolle, nous avons tenu à faire pousser du TGS aussi pur que possible. Nous nous sommes adressés à la Société MERCK qui, depuis que nous avons montré au Laboratoire l'intérêt du sulfate de glycocolle pour la détection des radiations infra-rouge, a sorti un produit dit "optipur".

Pour réaliser cette cristallisation, nous avons choisi d'opérer par abaissement de température, pour deux raisons :

a - Nous voulions risquer le moins possible de laisser s'introduire des poussières dans la solution, au cours de la croissance ;

b - A cause du prix d'achat très élevé de la matière première, nous devions travailler sur de petits volumes de solutions.

Au départ, nous avons opéré dans des réacteurs de 500 ml, à partir de 100 g de TGS cristallisé "optipur". Nous voulions nous placer au-dessus de la température de Curie. Mais, très rapidement, nous avons réalisé que l'évaporation brutale qui se produit à 55°, lorsque nous débouchons l'un des cols du

.../

réacteur pour introduire les germes, provoque une cristallisation microscopique conduisant à une poudre fine qui se dépose au fond du réacteur. Il faut alors se replacer à plusieurs dizaine de degrés au-dessous de la température initialement choisie, recommencer le processus d'ensemencement qui provoque à nouveau cette cristallisation poudreuse.

Nous nous sommes donc placés à des températures plus basses et avons surveillé étroitement l'état de la solution pendant la première journée de cristallisation. Malgré cette précaution, nous avons été conduit à un échec. On peut résumer ainsi le détail des opérations :

i - ensemencement d'un germe d'essai à 43° 5 : on observe très rapidement un dépôt de poudre fine au fond du réacteur.

ii - on élève alors la température par palliers jusqu'à la dissolution complète de la poudre à 48° C.

iii - on enlève ensuite rapidement le germe d'essai et on ensemence avec deux germes soigneusement sélectionnés. De la poudre se dépose à nouveau et il faut augmenter encore la température jusqu'à 51° pour la dissoudre. Mais les germes fondent par la même occasion.

En fait, au moment où nous ensemençons dans la solution tout juste saturée, nous provoquons dans le réacteur, par son ouverture, une brusque et importante évaporation et la solution devient trop saturée. C'est cette saturation qu'il faut rattraper rapidement, le réacteur étant de nouveau clos, avant de faire démarrer la croissance par abaissement de température de façon satisfaisante. Comme l'huile de vaseline que nous pourrions verser sur la surface, ne saurait être introduite qu'après l'ensemencement, elle ne change rien ici, au problème.

.../

Nous avons alors décidé d'opérer plus rapidement et de laisser croître les monocristaux au-dessus de la couche de poudre. Une agitation très lente est alors nécessaire afin de ne pas projeter, sur les faces du cristal en croissance, des germes provenant de la partie inférieure du réacteur.

En ensemençant à 47°, puis en augmentant la température jusqu'à 49°, nous avons obtenu en huit jours deux monocristaux satisfaisants pesant l'un 7 g. et l'autre 4 g. Ce dernier est parfaitement limpide, mais il a dû être retiré petit, car de minuscules cristaux commençaient à se développer sur certaines de ses faces.

(MALEK remarque (21) que les cristaux obtenus à partir de sulfate de triglycine très pur, ont une densité de dislocation beaucoup moindre, et sont plus homogènes).

## 2 - Sulfate de glycocolle deutérié

Il nous a semblé intéressant, pour compléter notre série, de voir s'il était possible de faire pousser des monocristaux de TGS en ayant préalablement remplacé dans la formule $(NH_2 - CH_2 - COOH)_3 \; H_2SO_4$, les atomes d'hydrogène par le deutérium. Dans un premier temps, nous nous sommes contentés d'essayer de provoquer une deutériation partielle du composé.

Pour cela, nous avons fait dissoudre, puis recristalliser plusieurs fois du TGS en poudre dans de l'eau lourde $D_2O$ à 99,75 % de chez MERCK. Ceci a été effectué dans des coupelles disposées à l'intérieur d'une boîte à gants.

Nous avons voulu avant de procéder à la croissance d'un monocristal, étudier le résultat - si résultat il y avait - de cette opération . Nous avons broyé une égale quantité de TGS normal puis de TGS deutérié dans du bromure de potassium (KBr) et avons examiné les pastilles obtenues après

.../

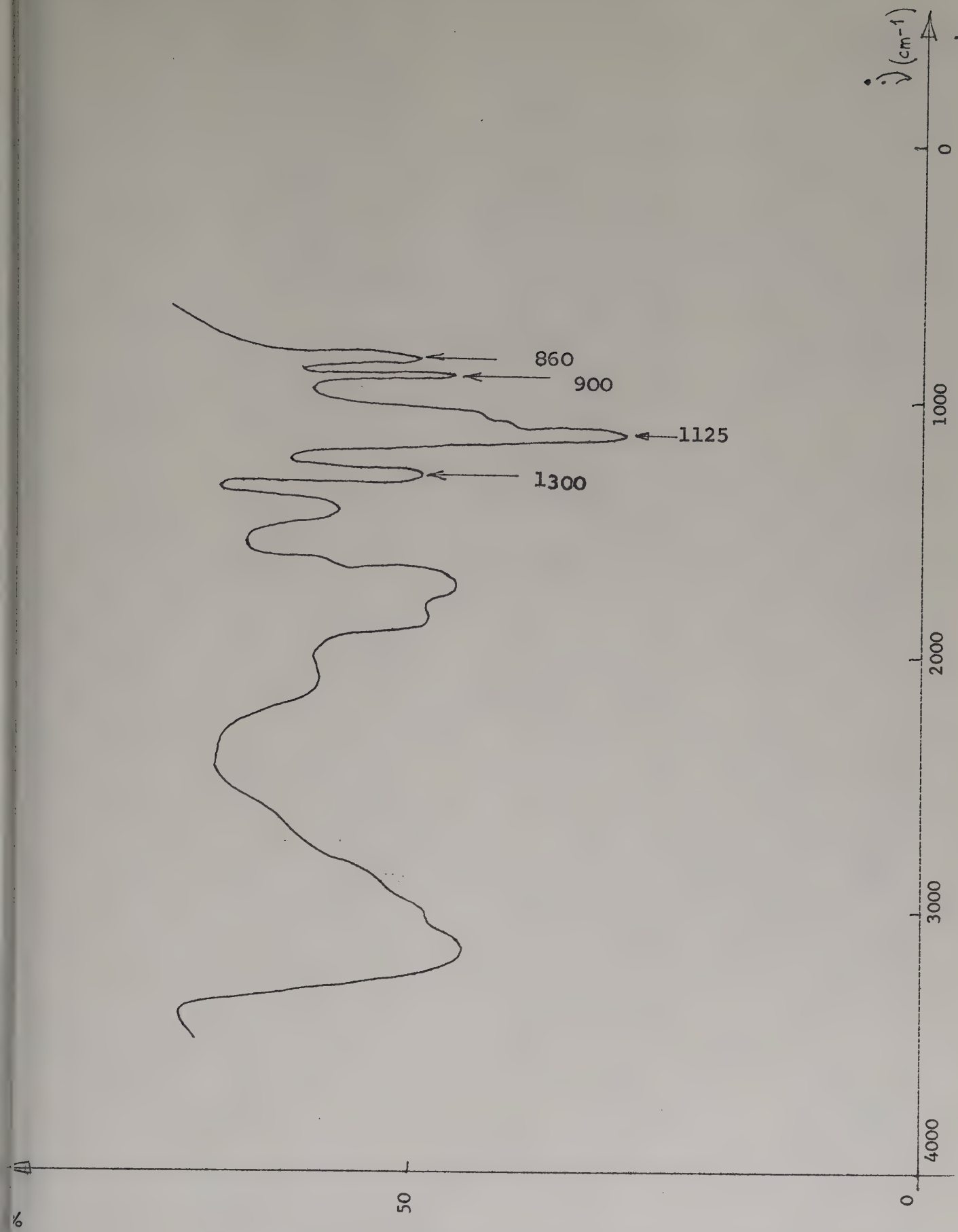



Fig. 18 : Courbe de transmission d'une lame de TGS.

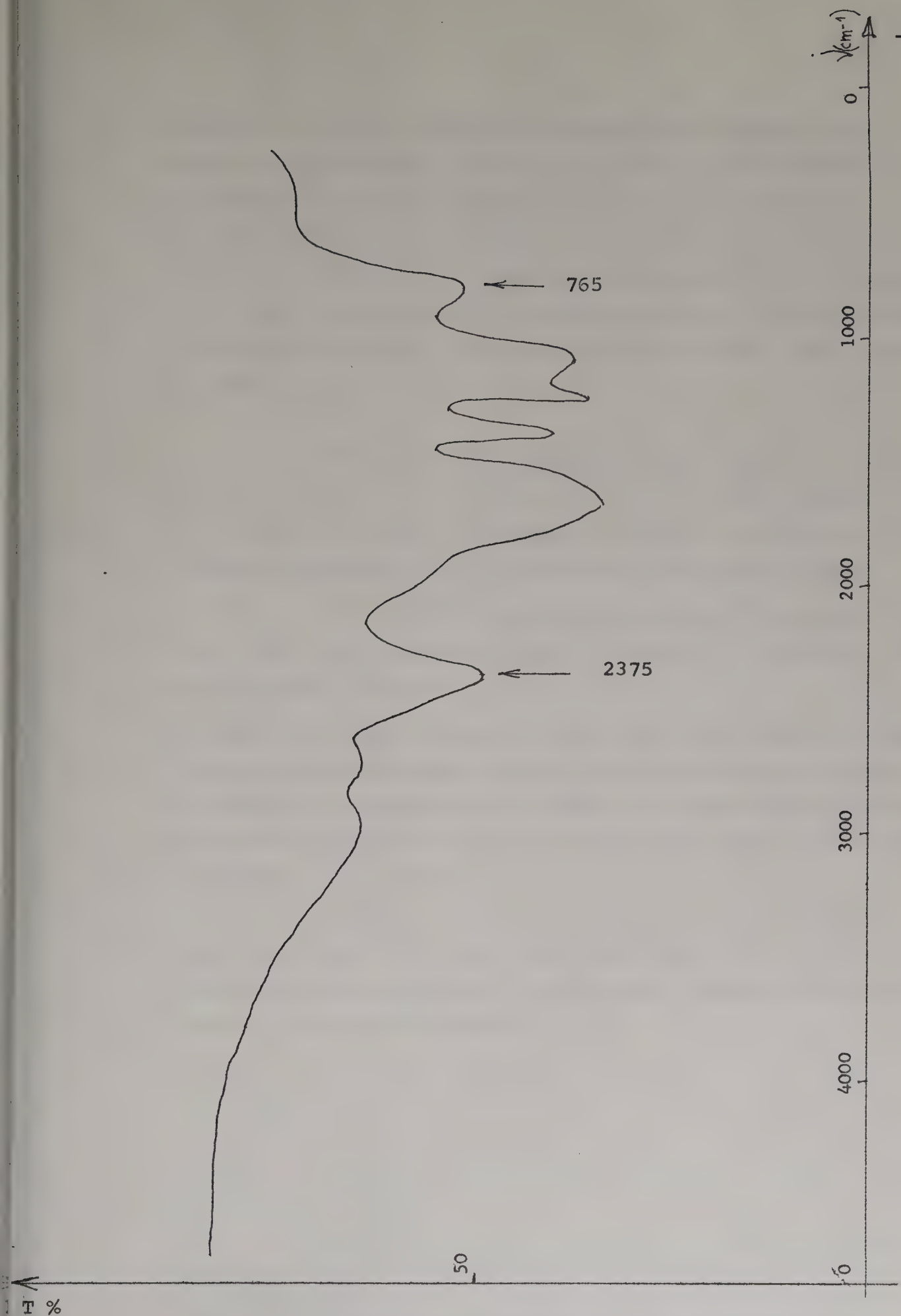



Fig. 19 : Courbe de transmission d'une lame de TGS partiellement deutérié.

passage à la presse grâce à un spectomètre Perkins. Nous avons opéré la spectrométrie infra-rouge entre 1 et 15 microns (10.000 et 650 $cm^{-1}$) et avons obtenu les spectres I et II (fig. 18 et 19). En comparant ces figures, nous voyons que les bandes de TGS à 1300, 1125, 900 et 860 cm-1 disparaissent et qu'apparaissent celles propres à TGSD à 2375 et 765 $cm^{-1}$. Par ailleurs, l'absorption de TGS à 3200 cm-1 est très réduite dans le cas de TGSD.

Il semble donc que nous avions remplacé H par D dans les liaisons N-H et O-H, mais que l'on ait conservé le $CH_2$. Nous avons ainsi obtenu, dans certaines proportions qui seraient à déterminer, le composé $(ND_2-CH_2-COOD)_2\ H_2SO_4$.

Ces résultats nous paraissant suffisants pour l'instant, nous avons décidé de faire pousser un monocristal ainsi partiellement deutérié.

a - Dans un premier temps, et avec une petite quantité d'eau lourde, nous nous sommes servis d'un tube étanche, plongé dans un bain-marie thermostaté. Le tube est alourdi grâce à son compartiment inférieur rempli de mercure puis soudé, ainsi que le présente la figure 20.

Ce tube est bouché grâce à un fort bouchon de caoutchouc percé d'un trou dans lequel passe une tige de verre recourbée à son extrémité. Le germe est suspendu une fois pour toute et ce, très rapidement.

.../

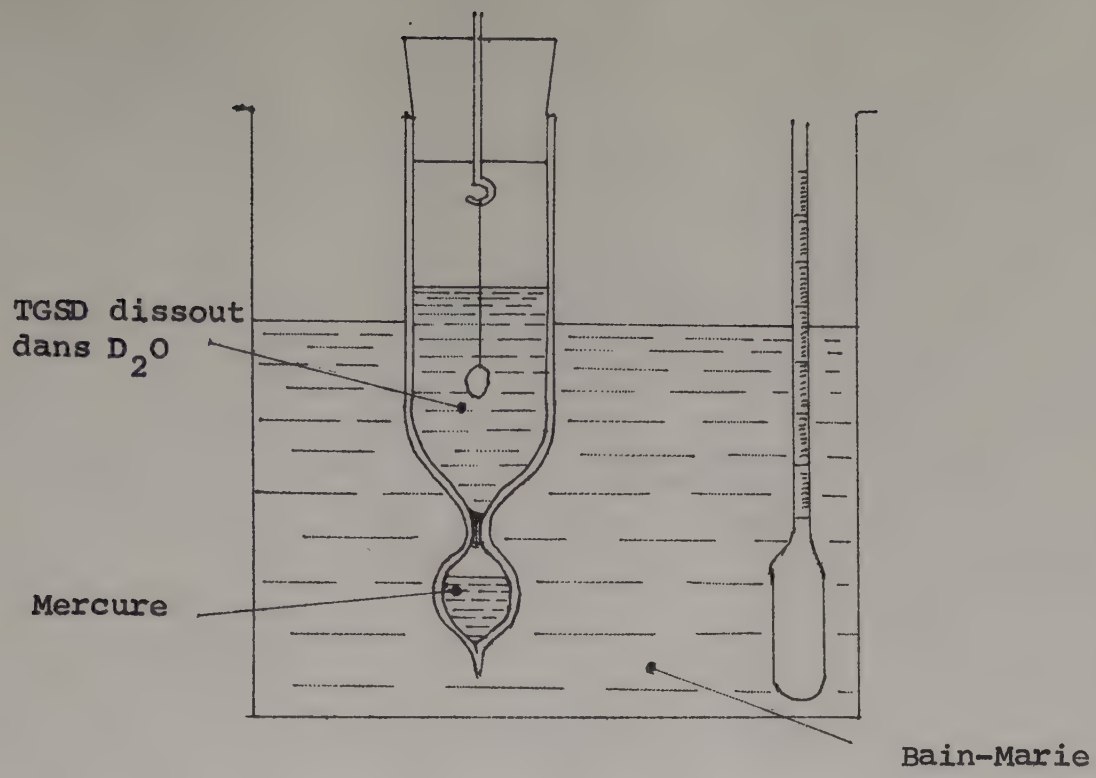



Fig. 20 : Croissance par abaissement de température de TGSD

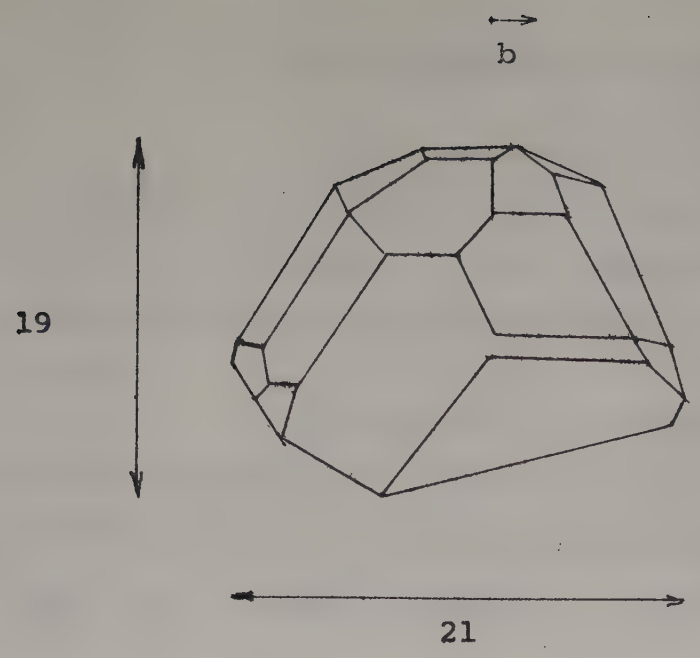
Le TGS dissout dans l'eau lourde provient de l'opération précédente dans la boîte à gants, ainsi que le germe suspendu.

Nous avons ainsi obtenu un petit monocristal ; avant même que d'être limités par les dimensions du tube, nous avons dû le retirer. En effet, les germes déposés au fond du tube croissaient trop vite en fin d'opération, au détriment du monocristal qui nous intéresse, le gradient de concentration selon l'axe du tube étant trop important à cause du manque d'agitation de la solution.

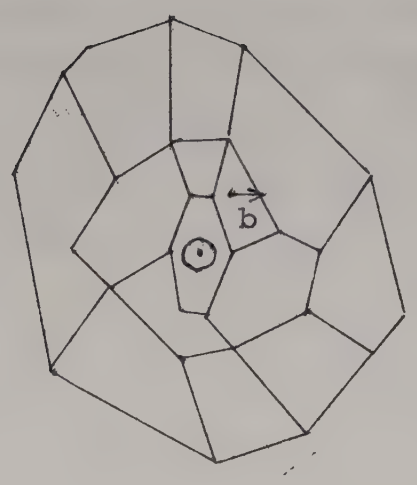
b - Nous avons enfin, dans un deuxième temps, travaillé dans un réacteur de 500 ml, en faisant dissoudre 120 g de TGS dans 300 ml d'eau lourde. Nous avons obtenu la croissance de 2 monocristaux en 40 jours, la température décroissant depuis 37°8 jusqu'à 33°.

Ces cristaux présentent une dimension relativement importante selon la direction perpendiculaire à $\vec{b}$ et à $\vec{c}$ ainsi que l'indiquent les figures 21 et la photo n° 4.

.../




a - vu de face




b - vu de dessus

Fig. 21 :Monocristal de TGS deutérié

.../

### 3 - Fluorobéryllate de triglycine

Comme nous avions fait croître du sulfate de triglycine, du séléniate de triglycine, nous avons voulu procéder à la croissance de leur isomorphe, le fluorobéryllate qui est également très intéressant du point de vue ferroélectrique.

La solution est obtenue en faisant réagir trois moles de glycocolle en solution dans l'eau sur de l'hydroxide de béryllium et de l'acide fluorhydrique, selon la réaction :

$$3\ NH_2 - CH_2 - COOH + Be(OH)_2 + 4\ HF \rightarrow (NH_2 - CH_2 - COOH)_3\ H_2BeF_4 + 2\ H_2O$$

L'acide fluorhydrique employé est de qualité "suprapur" de chez MERCK. La solution obtenue est recristallisée et filtrée : filtration lente et pénible sur papier filtre (la laine de verre étant inutilisable dans ce cas) La courbe de solubilité du fluorobéryllate de triglycine (que nous noterons en abrégé TGBF) est représentée sur la figure 22). Toutes les manipulations s'effectuent dans une cuve en téflon, avec agitateur également en téflon. (Fig 23).

.../

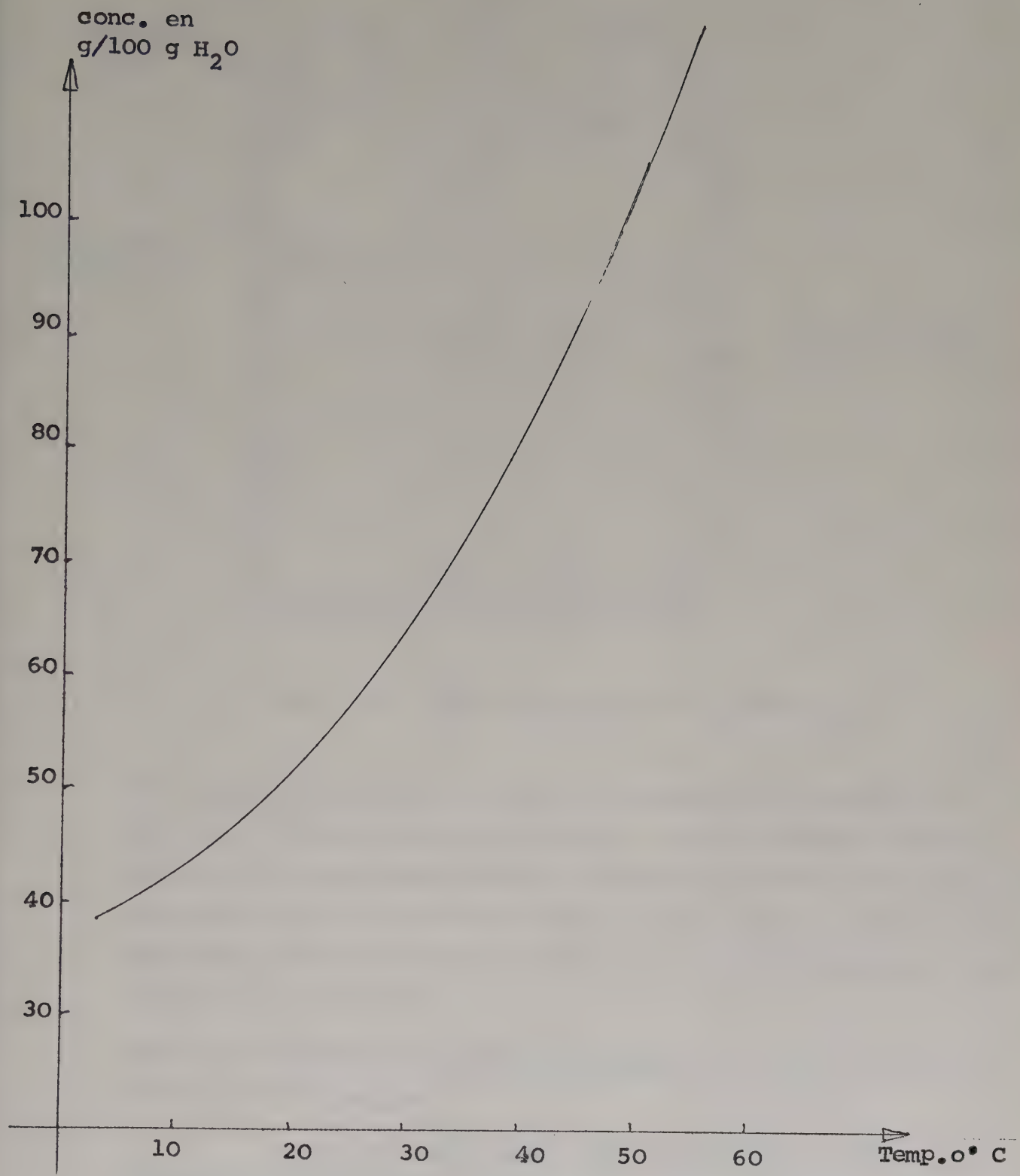



Fig. 22 : Courbe de solubilité de TGBF dans l'eau.

.../

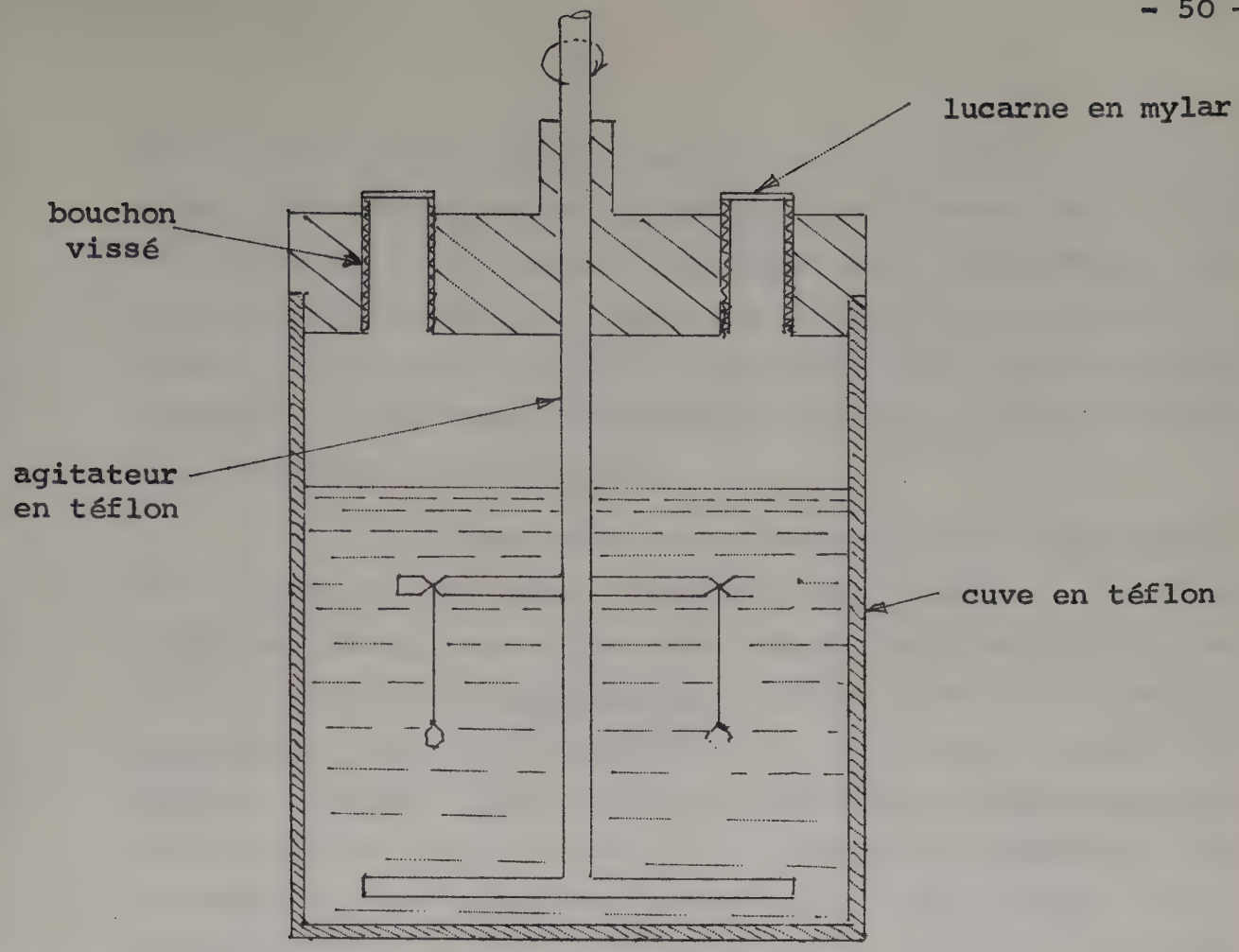



Fig. 23 : Schéma du réacteur en téflon.

La cristallisation se fait par abaissement de température (la cuve baigne dans un bain-marie), lente au début (il faut même élever très légèrement la température juste après l'ensemencement, puis la laisser stationnaire, enfin l'abaisser très lentement selon les mêmes processus que précedemment), plus rapidement par la suite.

Nous avons obtenu de mauvais résultats : cristaux très plats, maclés, très troubles.

i - Or, nous nous sommes aperçus que, par simple évaporation de la solution très soigneusement purifiée , nous obtenions des cristaux petits mais bien formés et absolument limpides. Nous avons alors essayé de faire croître un cristal à partir d'un germe suspendu par un fil de nylon dans une solution saturée qui s'évapore lentement ; ceci, en prenant soin

.../

que le germe soit suspendu assez haut par rapport au fond du vase, afin que les cristaux parasites se déposant dans ce fond, ne gênent pas trop vite la croissance. Nous obtenons ainsi de beaux cristaux, mais de dimensions toujours restreintes (au mieux 3 à 4 cm selon la plus grande dimension) car la cristallisation du fond arrive rapidement à réduire à zéro la vitesse de croissance du monocristal.

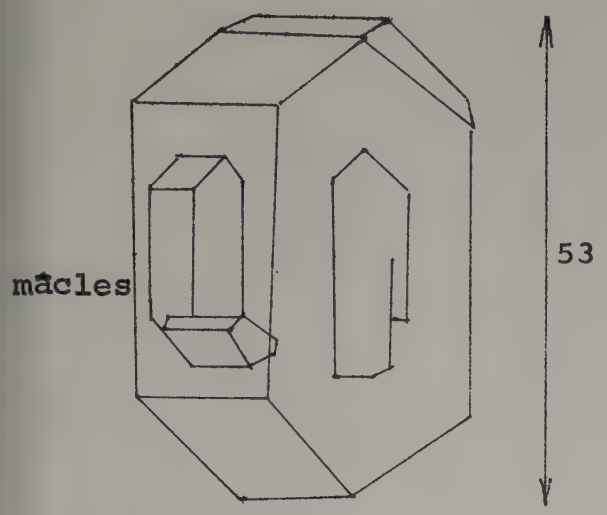
ii - Nous avons donc pensé que c'est l'agitation qui empêche une croissance satisfaisante du germe ; peut-être parce que (comme nous avons remarqué par ailleurs, que la solution devait être soigneusement purifiée pour que la monocristallisation soit satisfaisante) les poussières et autres impuretés existant dans la solution empêchent la croissance du cristal. Ainsi, dans la solution au repos, ces impuretés tomberaient au fond du bain par décantation et ne seraient plus gênantes. Ceci n'est bien entendu qu'une hypothèse formulée à partir de constatations.

Mais cette hypothèse se trouve partiellement confirmée par les travaux de JON, KVAPIL etc... qui affirment
1) d'une part que la croissance de monocristaux de TGBF est facilitée,
2) d'autre part, que les cristaux obtenus ont moins de défaut, si la pureté de départ est meilleure (22).

Nous avons donc le choix, pour la croissance de TGBF et au stade actuel de notre technique, entre :
. des cristaux assez beaux, non maclés obtenus sans agitation, mais qu'il faut retirer dès qu'on s'aperçoit que les sels grimpants vont les atteindre (Fig 25) ;
. des cristaux que l'on peut faire croître plus longtemps, mais souvent maclés, minces et non limpides (Fig 24).

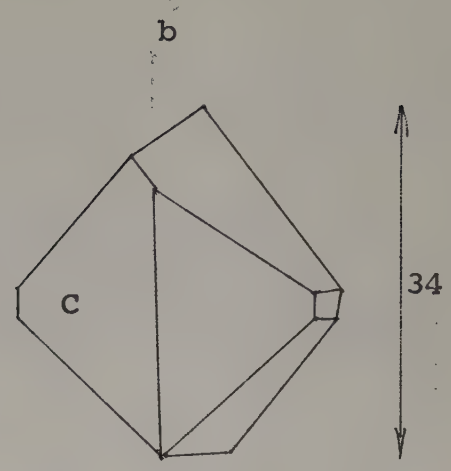
Nous avons essayé de tourner cette difficulté en introduisant dans TGBF l'impureté qui convenait parfaitement à TGS, à savoir le thallium, introduit sous forme de

.../




épaisseur de 9 mm selon c

Fig. 24 : TGBF poussé avec agitation. Le cristal est légèrement opaque.




épaisseur de 22 mm selon c

Fig. 25 : TGBF poussé sans agitation de la solution.

.../

fluorure TlF. Nous n'avons pas beaucoup amélioré les résultats ainsi.

Avec agitation très lente et par abaissement de température, nous avons obtenu un cristal non maclé, d'une épaisseur de 30 mm et pesant 23 g, mais il n'est pas parfaitement limpide.

.../

## VI. LE PROBLEME DES IMPURETES

### Essai de synthèse bibliographique

Nous aurions aimé savoir comment les impuretés s'intégraient à l'intérieur du cristal, afin d'essayer de connaître le mécanisme d'action des impuretés sur la croissance du monocristal. Nous avons vu plus haut que le dosage de l'impureté intégrée en une région très limitée du cristal, ne nous a pas été possible, avec les moyens dont nous disposions, étant donnée la très faible concentration.

Depuis longtemps, il a été montré que certaines faces d'un cristal en croissance adsorbaient sélectivement certaines impuretés, et que la croissance perpendiculairement à ces faces se trouvait alors ralentie. Il semble avantageux pour ADAMS, que les dimensions du réseau des deux constituants cristallisés soient aussi différents que possible sauf dans un plan (où elles doivent être aussi voisines que possible). La croissance perpendiculairement à la face peut être retardée, même si la quantité d'impuretés adsorbée n'est pas suffisante pour former une couche complète monomoléculaire (23).

Au contraire, pour HARTMAN à la suite de GAUBERT et NEUHAUS, il faut une concordance dans les trois dimensions entre la maille du cristal et celle de l'impureté (25). Plus récemment, SUNAGAWA montre que des impuretés peuvent être adsorbées par un cristal en cours de croissance, de trois façons différentes :

1) En recouvrant toute la surface d'un cristal en croissance, et formant ainsi un film mince d'impuretés ;
2) En recouvrant sélectivement tous les gradins de croissance ;
3) En recouvrant sélectivement les gradins de croissance d'une face du cristal seulement.

.../

## VI. LE PROBLEME DES IMPURETES

### Essai de synthèse bibliographique

Nous aurions aimé savoir comment les impuretés s'intégraient à l'intérieur du cristal, afin d'essayer de connaître le mécanisme d'action des impuretés sur la croissance du monocristal. Nous avons vu plus haut que le dosage de l'impureté intégrée en une région très limitée du cristal, ne nous a pas été possible, avec les moyens dont nous disposions, étant donnée la très faible concentration.

Depuis longtemps, il a été montré que certaines faces d'un cristal en croissance adsorbaient sélectivement certaines impuretés, et que la croissance perpendiculairement à ces faces se trouvait alors ralentie. Il semble avantageux pour ADAMS, que les dimensions du réseau des deux constituants cristallisés soient aussi différents que possible sauf dans un plan (où elles doivent être aussi voisines que possible). La croissance perpendiculairement à la face peut être retardée, même si la quantité d'impuretés adsorbée n'est pas suffisante pour former une couche complète monomoléculaire (23).

Au contraire, pour HARTMAN à la suite de GAUBERT et NEUHAUS, il faut une concordance dans les trois dimensions entre la maille du cristal et celle de l'impureté (25). Plus récemment, SUNAGAWA montre que des impuretés peuvent être adsorbées par un cristal en cours de croissance, de trois façons différentes :

1) En recouvrant toute la surface d'un cristal en croissance, et formant ainsi un film mince d'impuretés ;
2) En recouvrant sélectivement tous les gradins de croissance ;
3) En recouvrant sélectivement les gradins de croissance d'une face du cristal seulement.

.../

Dans le premier cas, la croissance du cristal "hôte" sera ou stoppée, ou ralentie au-delà du film. Dans le dernier cas, il y aura modification de la morphologie du cristal (24).

On considère en effet, et dans une première approximation que la croissance d'une face cristalline s'effectue couche par couche sinon cette face ne serait pas plane (cf. note).

Lorsqu'une particule provenant de la solution saturée vient cristalliser, elle peut le faire selon les sites I, II ou III, représentés sur la figure 26.

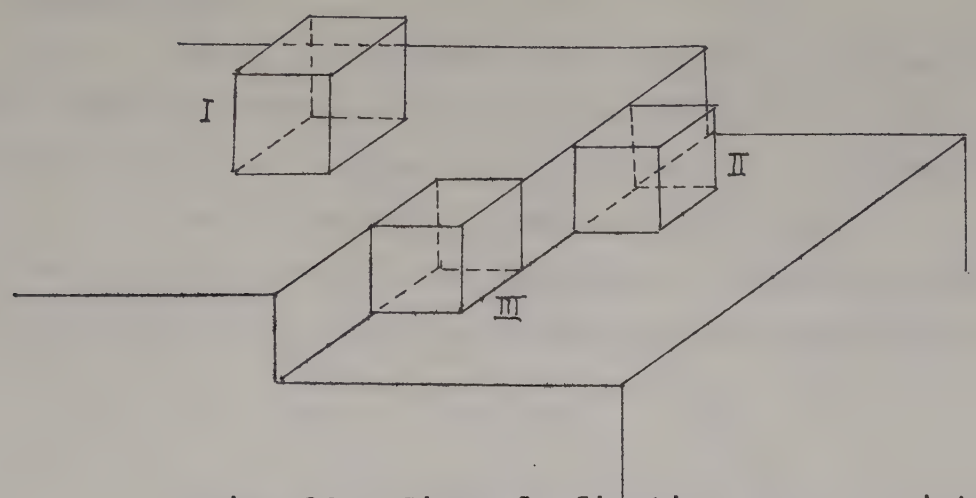



Fig. 26 : Sites de fixation sur un cristal en croissance. .../

---

Note : Aussitôt que des noyaux de nucléation stables (plus grands que la dimension critique) sont formés dans un système sursaturé, ils commencent à croître. Plusieurs théories ont été faites pour expliquer le mécanisme de croissance d'un cristal.

a - Les théories basées sur l'énergie de surface [GIBBS (1878), CURIE (1885)] expliquent que la forme du cristal est celle qui a l'énergie de surface minimum. Il faut $\sum^{n} a_i g_i = \min.$ ($a_i$ étant la surface de la $i^{è}$ face d'énergie $g_i$, le cristal ayant n faces). Cette théorie est presque complètement abandonnée.

b - Les théories de la diffusion [NOYES et WHITNEY (1897) et NERNST (1904)], supposent que la matière est déposée de façon continue sur la face d'un cristal à une vitesse proportionnelle à la différence de concentration entre le point où elle se dépose et la "masse" de la solution-mère.

En 1922, VOLNER suggéra que le processus de cristallisation est un processus discontinu où l'adsorption se fait, couche par couche, sur la surface cristalline (25).

Or, le site de fixation le plus probable est III. C'est-à-dire que d'abord la rangée va se compléter. Puis une nouvelle rangée s'amorce selon II. Lorsque la couche est complète, il faut pour que la croissance se poursuive, qu'une germe se porte sur un site I (ce qui est peu probable), puisqu'il croisse (il faut que sa dimension soit supérieure à une dimension critique) (26). Cette croissance selon les faces F (flat faces) sera donc intermittente et nécessitera que deux chaînes parallèles de liaisons périodiques (PBC : péroidic bond chains) * soient liées ensemble par de fortes liaisons (germination à 2 dimensions).

Si ce n'est pas le cas, on aura une croissance selon les faces C (stepped faces) qui n'exige de liaisons qu'entre deux voisins de la même PBC (germination à 1 dimension).

Enfin, si à l'intérieur d'une couche $d_{h\,k\,l}$, il n'existe pas de PBC, la croissance s'effectuera selon une face K (kinked face) qui ne nécessite aucune germination (27). (Fig. 27)

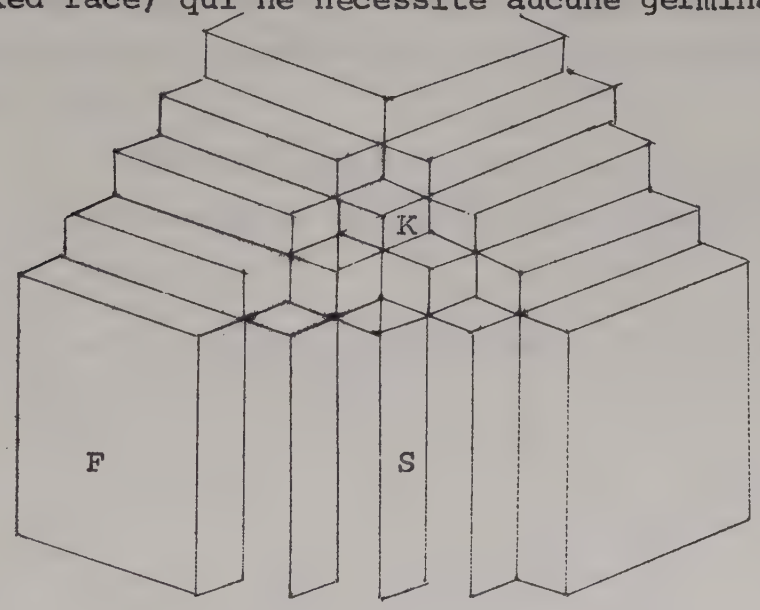



Fig. 27 : Représentation des faces F, S, K dans un cristal.

.../

---

* Ce sont des chaînes ininterrompues de liaisons importantes dont les chaînons élémentaires forment les liaisons les plus intenses de la structure (32).

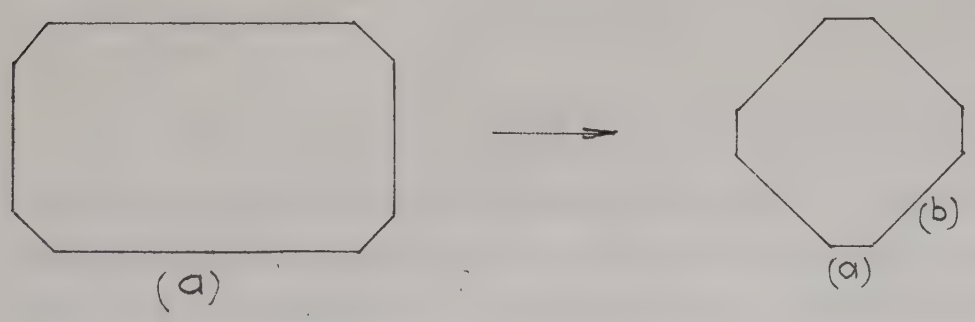
Or, depuis 1925, on attribue le changement de faciès d'un cristal en présence d'impureté à la croissance d'une couche épitaxique de l'impureté sur la face du cristal, c'est-à-dire que des cristaux de l'espèce "impureté" croissent avec une orientation constante sur la face du cristal considéré (28).

Comme en général, l'adsorption d'impuretés dans un cristal se traduit par l'apparition de nouvelles faces de type K, il semble que, par cette adjonction, la face K se transforme en face F ; donc que l'impureté adsorbée à la surface fournit au moins deux PBC. Or, une face plane se forme lorsque la vitesse* selon les directions latérales. Pour une face K, la croissance latérale n'existe pas. Il faut donc que l'impureté adsorbée empêche la croissance normale de telle façon que la croissance ait lieu aux gradins des couches d'adsorption (29).

Pour CHERNOV, l'impureté est incorporée dans le cristal par trappage dans les "noeuds (Kinks) des lisières. Elle développe, à la surface, une "palissade" qui sera pénétrée par les gradins de croissance dont le taux de croissance sera ainsi diminué (30).

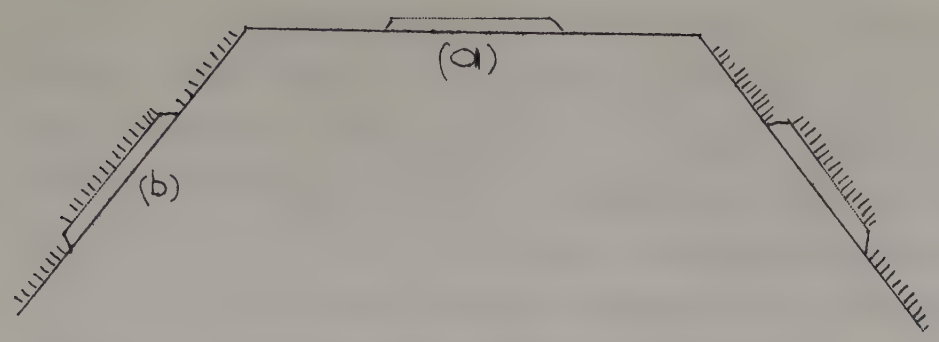
Pour KERN, lorsqu'un cristal pur présentant la forme (a) voit se développer des faces (b) par addition d'impuretés selon le schéma :

* de croissance perpendiculairement à cette face est beaucoup plus petite que la vitesse

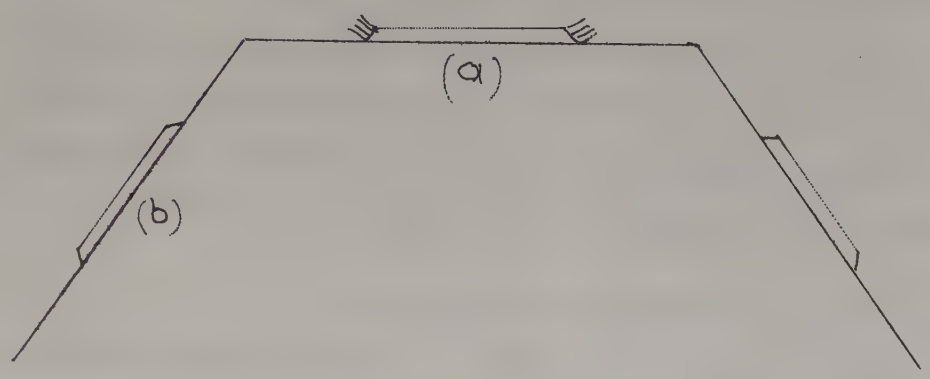



on peut avoir soit :

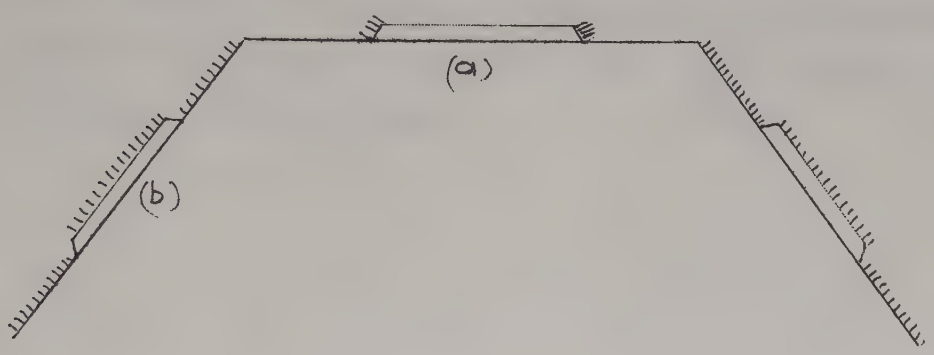
1) adsorption sur la face (b)




2) adsorption sur les lisières de la face (a)




3) adsorption sur les lisières de (a) et sur la face b.




(31)

D'autre part, CHERNOV pense que la croissance qui se faisait par gros gradins (coarse-step) est transformée, par l'adjonction d'impuretés, en croissance par gradins fins (fine step), ce qui empêche la croissance en squelette et donc améliore la qualité du cristal.

.../

Il semble que, de toute façon, l'effet des impuretés soit le plus fort si les particules d'impureté forment une couche épitaxique. Cette couche se formera d'autant plus facilement qu'une concordance existera entre la maille de l'impureté et la maille de la face cristalline envisagée, ou bien lorsque les liaisons dans la couche d'adsorption épixatique prolongeront la structure cristalline sous-jacente.

a - Si la couche est instable, elle se redissoudra et comme ce processus demande un certain temps, le freinage peut se réaliser. Et l'on comprend alors que le cristal de TGS, dopé au fer ne contienne pratiquement pas de fer, et présente un faciès très différent de celui de TGS pur.

b - Si la couche est stable, il peut se former un cristal mixte anormal ou bien il y a syncristallisation. Ces deux phénomènes accompagnent dans ce cas le changement de faciès sans être la cause. Ce pourrait être le mécanisme de croissance de TGS dopé à l'alanine ($NH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - COOH$) que nous avons également fait pousser.

.../

## VII. LES FIGURES DE CORROSION (33)

Tout comme nous avons observé la croissance d'un cristal, nous avons observé le phénomène inverse, c'est-à-dire la corrosion.

Une face F (Fig. 27 ) attaquée par un agent chimique recule lentement, les facettes S et K qui apparaissent sur les bords de la cavité produite reculent plus rapidement.

Si la face F est normale à un élément de symétrie du cristal, les facettes latérales doivent se répéter symétriquement.

Nous avons donc scié un cristal de TGS perpendiculairement à son axe binaire avec une scie à fil. Puis nous avons poli avec un papier abrasif jusqu'à ne plus observer du tout les raies causées par l'action du fil. C'est alors que nous avons attaqué par le réactif le plus approprié dans le cas de TGS : l'eau.

Pour ceci, nous avons frotté la face sur un linge mouillé de quelques gouttes d'eau,très fin, afin que l'on n'obtienne pas même la trace de la trame du tissu maintenu très plan grâce à un tambour. Nous avons maintenu l'attaque aussi peu de temps qu'il nous l'était possible pour apercevoir les figures de corrosion grâce à un faisceau de lumière réfléchie.

1 - La figure de corrosion de TGS présente une série de domaines graluleux de différentes grosseurs de grains. On observe effectivement une certaine symétrie dans la disposition des domaines, par rapport à un centre situé dans le plan (intersection de l'axe binaire et de ce plan perpendiculaire à lui), comme il était prévisible. (Photo n° 6)

.../

2 - Lorsque l'on introduit les métaux Fe, Cr, Tl, les figures de corrosion sont différentes : dans le cas du fer, on observe une série de domaines non plus granuleux mais striés, l'orientation et la grosseur des stries différenciant ces domaines entre eux. On devine encore une certaine symétrie, mais moins nette. (Photo n° 7).

Dans le cas du thallium, on observe des domaines limités par des sortes de lentilles allongées assez caractéristiques. (Photos n° 8 et 9).

Dans le cas du Cr, les domaines sont granuleux. La symétrie n'est pas très nette. (Photo n° 10)

3 - Pour les cristaux de TGS dopés à l'alanine, on observe un domaine central à partir duquel s'élargissent un nombre pair de domaines (6 sur notre figure), domaines granuleux et nettement dessinés. Cette figure pourrait nour renforcer dans notre hypothèse que, dans ce cas, l'adsorption de l'impureté s'est faite régulièrement dans le réseau de TGS, pour donner un cristal mixte de proportions bien définies. (Photo n° 11

4 - <u>TGS dentérié</u> :

Avec TGS dentérié, nous avons observé une figure de corrosion différente (Photo n° 12). Les domaines ont des directions bien déterminées sur les faces (ils sont striés) et sont parallèles entre eux. Les domaines centraux sont arrondis. Le reste est granuleux.

Nous avons photographié les figures de corrosion ainsi obtenues. Pour cela, il nous a d'abord fallu faire face au délicat problème de l'éclairage du cristal. En effet, le faisceau de lumière incidente doit tomber obliquement sur la face du cristal, et le faisceau réfléchi doit pénétrer dans l'objectif.

.../

Comme le cristal est oblique par rapport à la lentille de l'objectif, il fallait diaphragmer beaucoup et obtenir une grande profondeur de champ. De plus, pour obtenir un bon cliché, il fallait que le faisceau réfléchi passe entièrement dans l'objectif diaphragmé au maximum.

Pratiquement la lumière incidente a été réfléchie sur un miroir puis concentrée par une lentille convexe et envoyée sur la face intéressante, ainsi que le représente la figure 28.

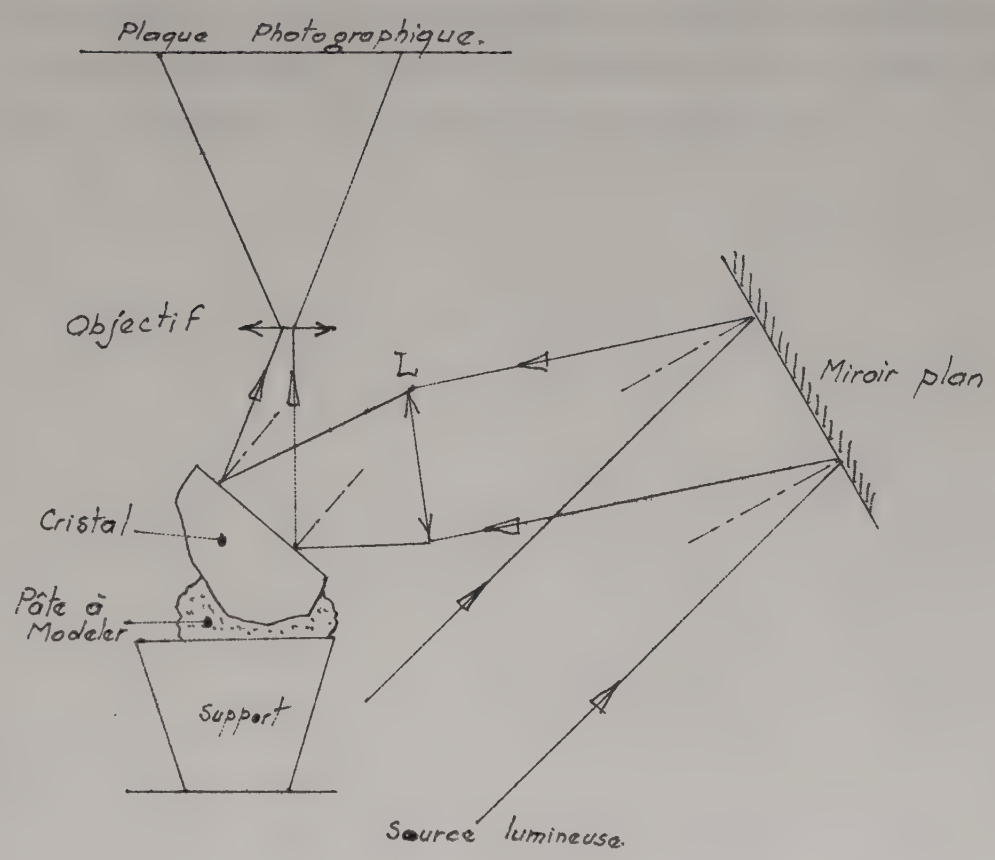



Fig. 28 : Eclairage des figures de corrosion afin de réaliser leur photographie.

## VIII. CONCLUSION

La méthode de cristallisation par refroidissement lent d'une solution saturée de sulfate de glycocolle apparaît la meilleure pour obtenir rapidement des cristaux limpides de grande dimension. Ces cristaux sont indispensables pour les études de physique du solide : spectrométrie Infrarouge et Raman, étude des propriétés électriques (en particulier pyro-électricité et ferroélectricité). Lorsque ces études seront suffisamment avancées, on sera peu-être conduit à modifier certains paramètres de la synthèse cristalline.

## BIBLIOGRAPHIE


(1) KELLY A. and GROVES G.W. : Crystallography and Crystal defects Longman Group Limited London 1970, p. 198

(2) SHEFTAL N.N. : Some trends in the formation of single crystals in SHUBNIKOV A.V. and SHEFTAL N.N. Growth of cry. vol 5 A, p. 25. Consultants Bureau N-Y 1968.

(3) KELLY and GROVES : op. cit. p. 168-198.

(4) READ W.T. : Les dislocations dans les cristaux (traduit par P. Coulomb) Dunod Paris 1957.

(5) VERMA A.R. and KRISHNA P. Polymorphism and polytypism in crystals. John Wiley and Sons, N-Y ; London, Sydney 1966, p. 201, sqq.

(6) MULLIN J.W. : Crystallisation. Butterworths London 1961 p. 128.

(7) HARTMAN P. : The dependance and crystal morphology on crystal structure in Growth of crystals vol. 7, 1969, p. 3

(8) BYTEVA I.M. : Effects of pH and crystal-holder speed on the growth of crystals of Ammonium dihydrogen phosphate in Growth of Crystals vol. 3, 1962, p. 213.

(9) SHABALIN K.N. and Inynshkin G.V. The effect of reation of monocrystals on their growth rate and on the formation of parasite crystallites in Growth of crystals. vol. 6 A, 1968, p. 12.

(10) NITSCHE R. Growth of ferroelectric crystals of the type $(glycine)_3 H_2AB_4$ in Helvetica-Physica-Acta 31 (1958), 306-8.

(11) WOOD E. and HOLDEN A.N. : Monoclinic glycine sulfate : crystallographic data in Acta Cryst. 10 - 1957, 145.

(12) HOSHINO S., OKAYA Y., PEPINSKY R., Crystal structure of the ferroelectric phase of $(glycine)_3 H_2SO_4$ in Physical Review 115, 1959, 323.

(13) DODD D.M. : The infrared absorption characteristics of ferroelectric triglycine sulfate in Spectrochimica Acta 12, 1959, 1072.

(14) GUERIN C : Diplôme d'études supérieures - Nancy.


.../

(15) PADMANABHAN, YADAVA Neutron diffraction study of triglycine sulfate in Curr-Sci 1971, 40 (3), 60-1.

(16) LOESCHE and WINDSCH Electron paramagnetic study of copper doped triglycine sulfate single crystals in Phys. Status solidi 11 (1), 1965, K 55-57.

(17) MORAVEC F., NOVOTNY : Influence of impurities on the growth and some physical properties of triglycine sulfate single crystals in Krist. Techn. 6 (3), 1971, 335-42.

(18) WIEDER H.H. and PARKERSON C.R. External hasit modification and ferroelectric properties of TGS in J. Phys. Chem. Solids 25, 1964, 241, 45.

(19) TOYODA H., TANAKA Y, and SHIOKAWA W., Growth and electrical properties of ferroelectric glycine sulfate single crystals in Rev. Elect. Comm. Lab. 9 (7-8), 1961, 4[illegible]-[illegible]5.

(20) DULEY W.W., FINNIGAN P.J. : Project Laboratory on the growth pyroelectric crystals for infrared Detector applications in A.J.P. 41, 1973, 657.

(21) MALEK, ZDENEK, MORAVEC, STRAJBLOVA, Dielectic properties of improved impurities in Czech. J. Phys 19 (9), 1969, 1184-86.

(22) JON, KVAPIL, NIKODYM, Growth properties of triglycine fluoroberyllate single crystals in Krest. Techn. 1 (3), 1966, 431-5.

(23) ADAMS N.K. : The physics and chemistry of surfaces p. 250-sqq.

(24) SUNAGAWA J. : Effects of impurities upon growth patterns in Aet c.c p. 665.

(25) MULLIN J.W. : Crystallisation Butterworths London 1961.

(26) HOCART : Les cristaux, Coll. Que sais-je ? P.U.F., Paris, 1968.

(27) HARTMAN P. : The dependance of crystal morphology on crystal structure in Growth of Crystals op. cit. 7, p. 3.

(28) GAUBERT P. : Comptes-Rendus 180, 378.

.../

(29) HARTMAN P. Le côté cristallographique de l'absorption vu par le changement de faciès in A et c. c p. 477.

(30) CHERNOV A.A Some aspects of the theory on crystal growth forms in the presence of impurities in A et c.c : p. 25.

(31) KERN R. Discussion in A et c. c p. 507.

(32) KERN R. Influence du milieu de croissance sur la correspondance morphologie et structure cristalline in Bull-Soc-Franc-miner.crist. 78, 1955, 461-74.

(33) GILETTA, TAUREL, CHAPELLE Interaction between ferroelectric domains and dislocations in TGS in C.R. Acad. Sc. Paris; Ser. A, B, 1968, 266 B (13)867 - 9 -.

p. 1 I. INTRODUCTION

p. 5 II. PROBLEME DU GERME ET DE L'ENSEMENCEMENT

p. 5 1 - Préparation des germes
p. 7 2 - Ensemencement.

p. 12 III. PROBLEMES GENERAUX

p. 12 a - Stabilisation des températures
p. 14 b - Agitation des solutions.

p. 16 IV. CROISSANCE PAR EVAPORATION DU SOLVANT

p. 16 A - Les difficultés
p. 21 B - Bac à deux cristaux

p. 21 1. TGS
p. 26 2. TGS + impuretés.

p. 35 C - Bac à six cristaux.

p. 39 V. CROISSANCE PAR ABAISSEMENT DE LA TEMPERATURE

p. 40 1 - Sulfate de glycocolle "optipur"
p. 42 2 - Sulfate de glycocolle deutérié
p. 48 3 - Fluorobéryllate de triglycine.

p. 54 VI. LE PROBLEME DES IMPURETES

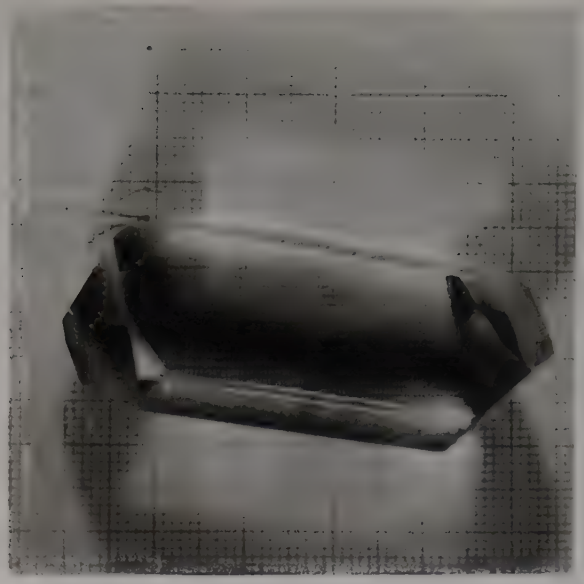
p. 60 VII. LES FIGURES DE CORROSION

p. 63 VIII. CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE.

PHOTOGRAPHIES

PHOTOGRAPHIES DE MONOCRISTAUX



(photo n° 1 = TGS (+ fer)

photo n° 2 = TGS (+ Thallium 1 %)

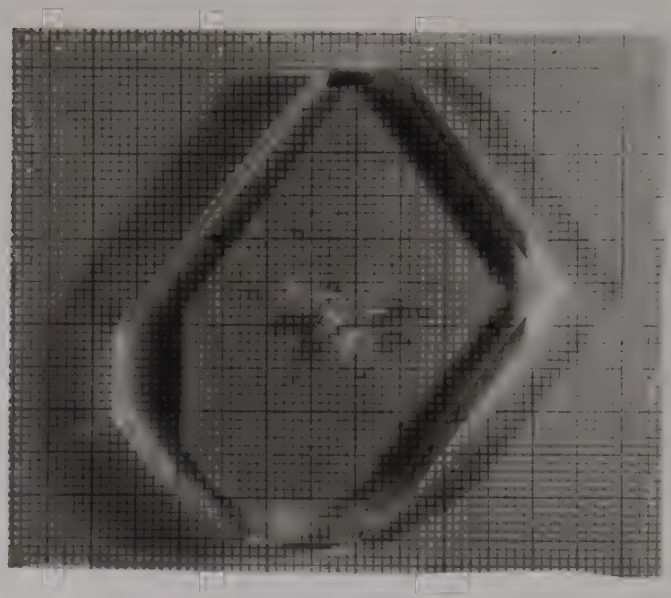


photo n° 3 = TGS (+ Thallium 5 %)

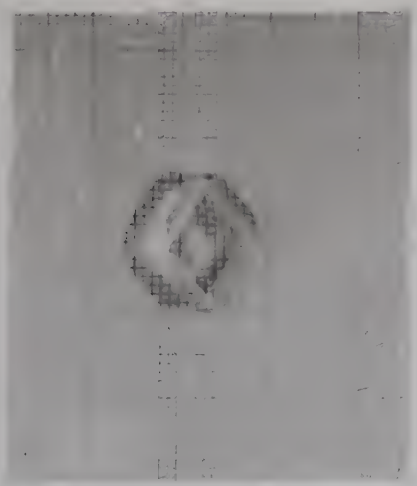


photo n° 4 = TGS (+ chrome)

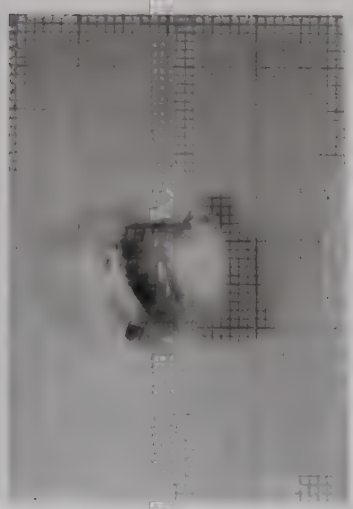


photo n° 5 = TGS deutérié

PHOTOGRAPHIES DE FIGURES DE CORROSION

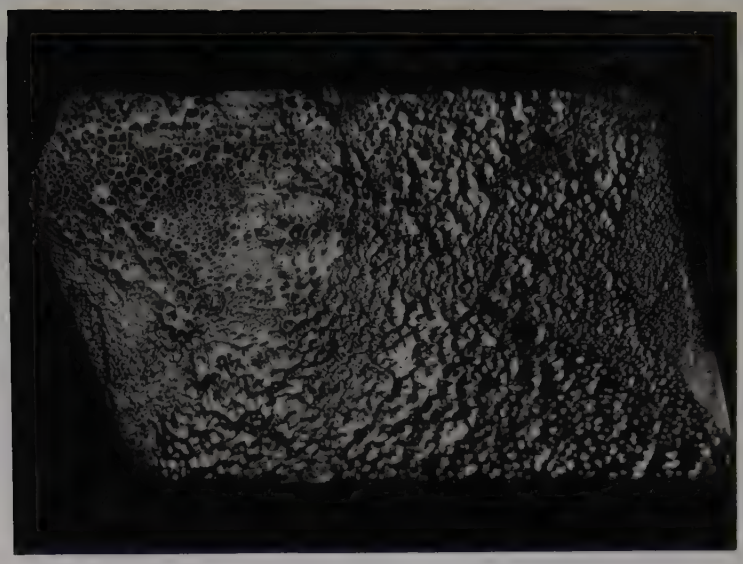


photo n° 6 : TGS

photo n° 7 = TGS (+ fer)

photo n° 8 = TGS (+ Thallium 1 %)

photo n° 9 = TGS (+ thallium 5 %)

photo n° 10 = TGS (+ chrome)

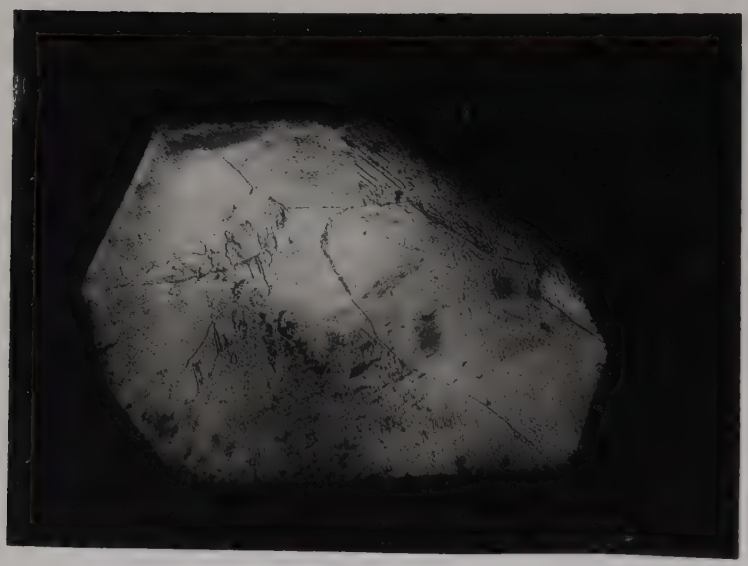


photo n° 11 = TGS (+ alanine)

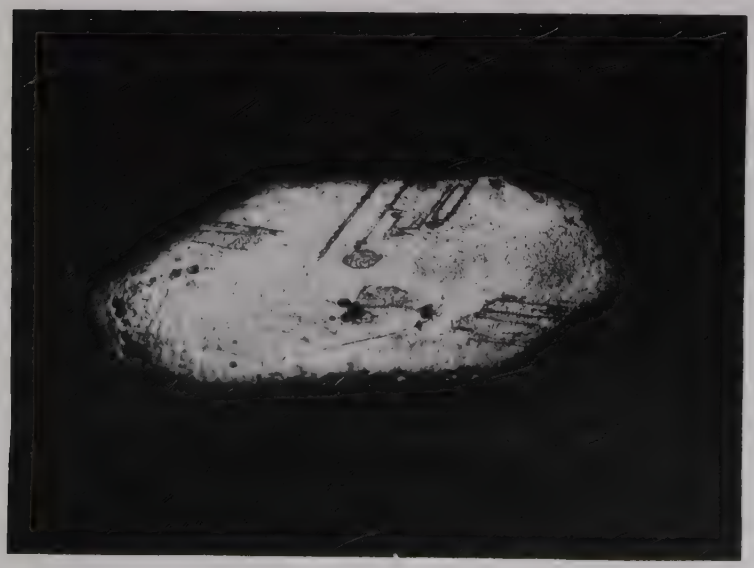


photo n° 12 = TGS dentrié

NOM DE L'ETUDIANT : Mme BLONDEL - MEGRELIS Marika

NATURE DE LA THESE : DOCTEUR INGENIEUR

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 21 Juin 1974

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

UNIVERSITÉ DE NANCY
Le Président

J.R. HELLUY